Die Maximaltension und das Adsorptionsgleichgewicht

Ein Beitrag zur Kinetik heterogener Gleichgewichte

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Philosophischen Fakultät der
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

FRITZ KÖBERICH

aus Jena

Tag der Promotion 8. Feb. 1935

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Februar 1934

104

Die Maximaltension und das Adsorptionsgleichgewicht

Ein Beitrag zur Kinetik heterogener Gleichgewichte

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Philosophischen Fakultät der
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

FRITZ KÖBERICH
aus Jena

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Februar 1934

Referenten: Professor Dr. M. Bodenstein
Professor Dr. A. Johnsen

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit gewidmet

Es sei mir an dieser Stelle erlaubt, Herrn Professor W.Eite
für die freundlichst gebotene Gelegenheit, diese Untersuchungen
am Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung durchzuführen und
für das Interesse an dieser Arbeit zu danken. In gleicher Weise
möchte ich auch Herrn Professor Th.Thorvaldson (Universität Sas=
katchewan - Canada) für die Anregung und Förderung dieser Arbeit
während seines Aufenthaltes als Gast dieses Institutes im Jahre
1929, wie auch Herrn Dr. Ing. W.Büssem für die Unterstützung bei
den röntgenographischen Arbeiten meinen Dank aussprechen.

Vorbemerkung

Zweck der Arbeit ist, eine experimentelle Prüfung der klassischen und der neueren Anschauungen über das "vollständige" heterogene Gleichgewicht durchzuführen, insbesondere sollen die Fehlerquellen anschaulich dargelegt werden, die bei der experimentellen Bestimmung von Maximaltensionen und von Zersetzungsdrucken in den Systemen: $CaO - H_2O$, $MgO - H_2O$, $CaSO_4 - H_2O$ und $3\,CaO.Al_2O_3 - H_2O$ vorliegen. Zu diesem Zwecke wird die Abbaumethode von G.F.Hüttig in ihrer bisherigen Anwendungsform kritisiert und in der Richtung abgeändert, dass eine Einstellung der Zersetzungsdrucke von zwei Seiten möglich ist. Die Bedeutung der Phasengrenzfläche von Ionengittern wird durch die Ausbildung beliebiger und reversibler Adsorptionsgleichgewichte erkannt, die sich als Folge trägen Umsatzes zwischen den adsorbierten Wassermolekülen und den festen Phasen einstellen. Daraus ergibt sich die Forderung, die geschwindigkeitsbestimmenden Faktoren dieses Umsatzes zu erfassen. Mit Hilfe einer deduktiven Betrachtung vom kinetischen Standpunkt aus wird die heterogene Reaktion vom Typus: Periklas + Wasserdampf $\rightleftharpoons$ Brucit + Q als summarische Zusammenfassung endothermer und exothermer Teilvorgänge hingestellt, von denen die Überführung der kristallisierten Ausgangsphase in den molekular-dispersen Zustand, welcher den Zustand grösster reaktionskinetischer Aktivität darstellt, die wichtigste ist. Die klassische Auffassung, nach der die Dissoziationsspannung in einem heterogenen Gleichgewicht eine Naturkonstante ist, wird experimentell von neuem bestätigt und andere Anschauungen als auf Fehlmessungen basierend erkannt.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550822_0147

Inhaltverzeichnis

		Seite
A. 1.	Die klassische und die neueren Anschauungen über das heterogene Gleichgewicht	1
2.	Bisherige Arbeiten über die Zersetzungsdrucke in den Systemen: CaO - H_2O, MgO - H_2O und $CaSO_4$ - H_2O	3
B.	Die Maximaltension und das Adsorptionsgleichgewicht	7
	a) Die Ausgangsmaterialien: 3 CaO · Al_2O_3·6 H_2O, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4$ · 2 H_2O, $CaSO_4$ · $\frac{1}{2}$ H_2O und ihre Darstellung	7
	b) Kritik der Abbaumethode von G.F. Hüttig und apparative Weiterentwickelung dieser Methode..	9
	c) Bestimmungen von reversiblen Gleichgewichtsdrucken während der Entwässerung von 3 CaO · Al_2O_3 · 6 H_2O und röntgenographische Charakterisierung der Entwässerungsprodukte	16
	d) Kennzeichnung des Adsorptionsgleichgewichtes..	20
	e) Deduktive Betrachtung über den Reaktions - mechanismus vom Typus: Periklas + Wasserdampf ⇌ Brucit + Q	24
C.	Die geschwindigkeitsbestimmenden Faktoren für die erfolgreiche Darstellung von Zersetzungsdrucken und Zusammenfassung	32

A. 1. Die klassische und die neueren Anschauungen über das heterogene Gleichgewicht

Die Hauptaufgabe der experimentellen Chemie besteht darin, durch Synthese eine Materie aufzubauen oder durch Zerlegung eines Stoffes dessen Zusammensetzung zu bestimmen. Erfahrungsgemäss führen die Synthese und die Analyse am ehesten zum Erfolg, wenn es gelingt, die Reaktionskomponenten in den angenäherten Zustand der Molekulardispersität, d.h. in den Gas - oder Lösungszustand überzuführen. Man ist dann bestrebt, den Vorgang der Reaktion mit Hilfe quantitativer Operationen durch eine Elementargleichung in stöchiometrischen Proportionen symbolisch zu erfassen. Eine solche Elementargleichung, beispielsweise $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$ bringt zum Ausdruck, dass die Mole unter der stillschweigenden Annahme so reagieren, als ob sie im Gaszustand gegenwärtig wären. Die Tatsache nun, dass die Stoffe im allgemeinen unabhängig von ihrem Aggregatzustand die gleiche chemische Zusammensetzung besitzen, lässt zu, diese Annahme zu verallgemeinern. Jedoch gibt es eine grosse Anzahl von stofflichen Veränderungen zwischen den Aggregationen fest - fest oder fest - gasförmig, bei denen während der Reaktion eine tatsächliche Vergasung nicht in Erscheinung tritt.

Daher bedeutet die nähere Bezeichnung der Ausgangs- und Endphasen mit ihrem Aggregatzustand eine Notwendigkeit, und es ist mit die Aufgabe der physikalischen Chemie, die Naturvorgänge von Reaktionen in ihren chemischen und energetischen Eigenarten zu erkennen. Diese Teildisziplin der exakten Naturwissenschaften klassifiziert die Mannigfaltigkeit der in der Natur vorkommenden Systeme nach übersichtlichen Gesichtspunkten, indem sie mit Hilfe eines experimentellen Tatsachenmaterials die in einem System beobachteten charakteristischen Merkmale durch Analogieschlüsse auf andere überträgt. Sie ergänzt die experimentelle Chemie, indem sie den Vorgang reaktionskinetisch und thermodynamisch vom Standpunkt des Gleichgewichtes in Richtung des Aufbaus (Synthese) oder des Abbaues (Analyse) zu ergründen versucht.

So nimmt das "vollständige heterogene" Gleichgewichtssystem: CaO (fest) H_2O (gasförmig) $\rightleftharpoons Ca(OH)_2$ (fest) nach der klassischen thermodynamischen Auffassung keine Sonderstellung ein, sondern es besteht ganz allgemein in seinem Verhalten eine völlige Analogie mit homogenen Gleichgewichten [1] vom Typus: H_2O (gasförmig) $\rightleftharpoons H_2O$ (flüssig). Beide Systeme haben nämlich die Eigentümlichkeit gemeinsam, dass sämtliche Phasen bei gegebenem äusseren Drucke nur bei einem einzigen Temperaturpunkte koexistent sind. Im besonderen erstreckt sich die Analogie beider Systeme auf folgende Erfahrungstatsache: Wie in einem homogenen System der Sättigungsdruck einer Flüssigkeit von der Gewichtsmenge des Bodenkörpers unabhängig ist, so ist auch in einem heterogenen System der Zersetzungsdruck unabhängig davon, mit welcher Gewichtsmenge jede einzelne Phase vertreten ist. Die klassische Auffassung eines heterogenen Gleichgewichtes ist infolgedessen mit der grundsätzlichen Annahme verbunden, dass der Zersetzungsdruck für jeden Temperaturpunkt den

1) W.Nernst. Theoretische Chemie (Chemische Statik). Stuttgart 1926.

den Charakter einer Naturkonstante besitzt,und ein System ist dann als "vollständiges heterogenes" gekennzeichnet, wenn der Zersetzungsdruck bei veriablen Massenververhältnissen reversibel befunden worden ist.

Nach Nernst [1] lässt sich die Konstanz der Dissoziationsspannung molekulartheoretisch an folgendem Beispiel zwanglos erklären: In der heterogenen Gleichung: $CaO + CO_2 \rightleftharpoons CaCO_3$ besitzen das Calciumoxyd wie auch das Calciumcarbonat bei jeder Temperatur einen bestimmten Dampfdruck. Im Dampfraum, der also alle drei Molekelarten enthält, herrscht nach dem Gesetze der Massenwirkung dann Gleichgewicht, wenn die Gleichung

$$K_p = \frac{p_{CaO} \cdot p_{CO_2}}{p_{CaCO_3}}$$

erfüllt ist. Denken wir uns die Partialdrucke p_{CaO} und p_{CaCO_3}, die ja als Sublimationsdrucke von der Menge ihrer zugehörigen Bodenkörper unabhängig sind, für eine bestimmte Temperatur in die Gleichung eingesetzt, so folgt, dass auch p_{CO_2} nur einen einzigen Wert annehmen kann. Molekulartheoretisch gedacht, liegt also dem von Nernst angeführten Beweise, der zur Konstanz der Dissoziationsspannunung führt, die bereits eingangs erwähnte Annahme zugrunde, dass "die Reaktion ausschliesslich in der gasförmigen Phase vor sich geht, und dass die festen Stoffe sich an der Reaktion lediglich nach ihrer vorhergegangenen Vergasung beteiligen."

Der Umstand jedoch, dass unter Bedingungen des beschleunigten Reaktionsumsatzes, z.B. in der Zerfallsrichtung, nur die gasförmige CO_2 - Komponente sich verfolgen lässt und dass die CaO-Komponente selbst bei hohen Temperaturen keinen praktisch wägbaren Glühverlust, d.h. keine wahrnehmbare Vergasung zeigt, führt andererseits zu der Annahme,dass die Reaktion nicht im gasförmigen Zustand,sondern in den festen Phasen vor sich geht. Diese neue Auffassung des heterogenen Gleichgewichts ist nun deswegen der klassischen entgegengesetzt, weil den strukturellen Veränderungen der festen Phasen während der Reaktion entscheidende Bedeutung bezüglich der Grösse des Zersetzungsdruckes beigelegt wird. Seit langem liegt bereits die Differenzierung in zeolithisch und konstitutiv gebundenes Wasser vor. Die isotherme Entwässerung eines Zeolithen scheint demzufolge im Gegensatz zu der stufenweisen eines echten Hydrates durch eine kontinuierlich nach 0 -Mol Wassergehalt abfallende Dampfdruckkurve charakterisiert zu sein, wie sie bereits von Tammann 2) an typischen Vertretern dieser Kristallklasse in Exsikkatoren bei bekannter Wasserdampftension nach dem Vorbild von J.M. van Bemmelen 3) bestimmt wurde. Die exakte röntgenographische Strukturuntersuchung des Vorganges der Gitterumwandlung während der Entwässerung ergab nun, dass nicht nur der Abbau unter Strukturerhaltung (Pseudostruktur)(4) analog den Zeolithen ein häufigerer ist, als bisher angenommen wurde, sondern

2) G.Tammann, Z.phys.Chem. 27. 323; 1898.
3) J.M.van Bemmelen, Z.anorg.Chem. 13.233; 1896.
4) G.F.Hütting und E.v.Wittgenstein, Z.anorg.Chem. 171 .323;1928

ass bei manchen kristallisierten Körpern die Entwässerung über
e amorphe und andere instabile Phasen sich vollzieht. Dies soll=
e Veranlassung geben, den festen Phasen der heterogenen Gleichung
e nach den Strukturverhältnissen während des Abbaus eine nähere
ezeichnung zu erteilen. Erschwert wird jedoch diese weitere stren=
e Klassifizierung der heterogenen Gleichung durch die Tatsache,
ass die Pseudostruktur oder der amorphe Zustand mehr oder weniger
abile Übergangsformen von ganz individueller Lebensdauer darstel=
en.

Unter diesen Erwägungen beschreitet Slonim 5) den Weg, den
eaktionsmechanismus über instabile Pseudostrukturen geringster
ebensdauer selbst dann anzunehmen, wenn die röntgenographische
ntersuchung die festen Phasen lediglich als stabil kristallisier=
e identifiziert. Wie bereits Andrussow 6) feststellte, verläuft
nmittelbar nach der Dissoziation des Calciumcarbonates die Asso=
iation lebhafter, und ihre Geschwindigkeit verringert sich stark
it der Rückbildung des eben zersetzten Carbonates. Er spricht von
er Sättigung bevorzugter Stellen. Aus dieser Erscheinung schliesst
lonim, dass diese Teilchen für den Einbau besonders aktiv sind,
ndem an diesen Stellen die Aufweitungsarbeit, die vom CO_2-Mole=
il an dem CaO- Gitter geleistet werden muss, geringer ist als an
inem normalen Calciumoxyd. Je mehr das Calciumoxyd von seiner
ormalen Struktur und somit stabilsten Form entfernt ist, desto
rösser muss seine Aktivität sein. Die höchste Aktivität sei mit
em Zustand verbunden, der die grösste Ähnlichkeit mit der Struk=
ur des Calciumcarbonates besitzt. Diese Teilchen wären dann für
ie Assoziationsgeschwindigkeit und somit für den Gleichgewichts=
ruck massgebend. Hiernach muss zwangsläufig der Zersetzungsdruck
ines heterogenen Systems variieren je nachdem, ob der Gleichge=
ichtszustand über mehr oder weniger energiereiche Zwischenprodukte
ich vollzieht. Wir erkennen hieraus weiterhin, dass die gegensätz=
ichen Anschauungen über das Wesen des heterogenen Gleichgewichtes
uf die verschiedene Deutung des Reaktionsmechanismus zurückzufüh=
en sind. So findet nach der klassischen Auffassung die Assozia=
ionsreaktion erst nach Vergasung der kristallisierten CaO-Kompo=
ente statt; nach der Ansicht von Slonim handelt es sich jedoch
m die Reaktion gasförmig - fest.

2. Bisherige Arbeiten über die Zersetzungsdrucke in den Systemen: $CaO - H_2O$, $MgO - H_2O$ und $CaSO_4 - H_2O$

Zur Entscheidung der Frage, welche der beiden Auffassungen
u Recht besteht, muss das Experiment herangezogen werden. Sichten
ir die Arbeiten über Zersetzungsdrucke in einfachsten Systemen,
.B. $CaO - H_2O$, $MgO - H_2O$ und $CaSO_4 - H_2O$, so erscheinen gewichtige
ründe für die Auffassung von Slonim zu sprechen. Es zeigt sich
m besonderen als Ergebnis der Entwässerungsstudien mit der von
.F.Hüttig 7) ausgearbeiteten Abbaumethode ein Variieren des Zer=
etzungsdruckes bei gleicher Temperatur, obwohl die Struktur der
esten Ausgangs- und Endphasen mit Hilfe von Debye-Aufnahmen als
tabil kristallisierte festgestellt wurden. So ist nach Hüttig

---

Ch.Slonim, Z.Elektrochem. 36. 439; 1930
L. Andrussow, Z.phys.Chem. 116. 81;1925.
G.F.Hüttig, Z.anorg.Chem. 114. 161;1920.

und Lewinter 8) der Zersetzungsdruck des Calciumcarbonats entgegen der klassischen Annahme abhängig von der Grösse der Einwaage und von den Mengenverhältnissen der beiden festen Phasen (siehe auch Slonim loc.cit.), wobei die Druckeinstellung dann als endgültig angenommen wurde, wenn bei Erniedrigung der Temperatur um 2° - 3°C unmittelbar eine Resorption von Kohlendioxyd eintrat. Im Falle des Calciumhydroxyds ist der Zersetzungsdruck nach Hüttig und Arbes 9) von der verschiedenen Darstellungsweise des Ausgangsmaterials abhängig. Ein besonders "aktives" Hydroxyd mit dem Zersetzungsdruck von 10mm bei 366°C erhielten sie durch Entwässerung von Calciumhydroxyd über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 400° und nachfolgender Wiederwässerung über ungesättigtem Wasserdampf. Gealterte Präparate zeigten jedoch einen Zersetzungsdruck von 10mm erst bei 385° - 398° C.

Tabelle 1 bringt andere Messergebnisse, die je nach dem Beobachter erhebliche Differenzen aufweisen:

Tab. 1: Zersetzungsdrucke von $Ca(OH)_2$ in mm Hg.

t°C	p_{H_2O}	Beobachter
350	100	Le Chatelier 10)
450	760	
389	17,4	Johnston 11)
448	92	
349,7	14,16	Drägert 12)
390,7	46,9	
444,0	175,4	

Noch abweichender sind die Ergebnisse der Bestimmungen einiger Zersetzungsdrucke von Magnesiumhydroxyd sowie die nach der Nernst'schen Näherungsgleichung daraus berechneten Bildungswärmen. Letztere stehen im Widerspruch zu der von Roth und Chall 13) direkt kalorimetrisch zu 18 400 cal bei 50°C für die Reaktion: Periklas + Wasserdampf → Brucit bestimmten Wärmetönung.

Tab. 2: Zersetzungsdrucke von $Mg(OH)_2$ und daraus berechn. Q_o.

t°C	p_{H_2O}	Beobachter	Q_o in cal
35	8	Johnston 11)	12 900
66	67		14 200
300	10	Hüttig u. Frankenstein 14)	23 500
200	75,2	Büssem u. Köberich 15)	17 500

8) G.F.Hüttig und M.Lewinter, Z.angew.Chem. 41. 1034; 1928.
9) G.F.Hüttig und A.Arbes, Z.anorg.Chem. 191. 161; 1930
10) M.H.Le Chatelier, Compt.rend. 102. 1243; 1886.
11) J.Johnston, Z.phys.Chem. 62. 330; 1908.
12) W.Drägert, Diss. Berlin 1914.
13) W.A.Roth und P.Chall, Z.Elektrochem. 34. 185; 1928.
14) G.F. Hüttig und W.Frankenstein, Z.anorg.Chem. 185. 403; 1930
15) W.Büssem und F.Köberich, Z.phys.Chem. 17. 310; 1932

Zur Deutung dieser Divergenzen nimmt Slonim (loc.cit.) an, dass der von Hüttig und Frankenstein gemessene Zersetzungsdruck von 10 mm bei 300° auf das Reaktionsgleichgewicht: Metabrucit + Wasserdampf⇌Brucit zurückzuführen ist. Die Differenz der Bildungswärmen von 5100 cal wäre infolgedessen der Umwandlungswärme von Metabrucit→Periklas zuzuschreiben. Die neueste Bestimmung des Zersetzungsdruckes von Büssem und Köberich wäre demnach der Reaktion mit stabilen Ausgangs-und Endphasen zuzuordnen,da die Q-Werte bei diesen Systemen mit fallender Temperatur abnehmen. Jedoch geben die von Johnston gemessenen Gleichgewichtsdrucke für die Slonim'sche Auffassung keine Bestätigung; vielmehr sind sie bereits von Schottky 16) und Jorissen 17) auf Grund theoretischer Überlegungen dahingehend kritisiert worden,dass prinzipielle Versuchsfehler vorliegen müssen.

Desgleichen weisen auch viele andere nach der Abbaumethode von Hüttig bestimmten Zersetzungsdrucke von ein und derselben Substanz Divergenzen auf, die ohne Zweifel nicht durch die Annahme von Pseudostrukturen zu deuten sind. Vielmehr müssen die Fehler im Experiment liegen.

Noch verwickelter werden die Verhältnisse, sobald man aus der Abbauweise und einer Reihe von Dampfdrucken die Stabilitätsbedingungen für das Auftreten eines Körpers nach verschiedenen Hydratstufen zu klären versucht. Bekanntlich wandelt sich Gips in Berührung mit Wasser nach den Untersuchungen van't Hoff's 18) und seiner Mitarbeiter Armstrong, Hindrichsen,Weigert und Just 19) bei 63°C in natürlichen Anhydrit, bei 89°C in löslichen Anhydrit und bei 107°C in Halbhydrat um. Linck und Jung 20) stellen jedoch fest,dass der nach van'tHoff durch Entwässerung von Gips über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 60° bis 90°C erhaltene "lösliche" Anhydrit strukturidentisch mit dem Halbhydrat ist. Sie finden nach der isobaren Abbaumethode von Hüttig eine zeolithische Entwässerung des Halbhydrats in dem Temperaturgebiet von 120° bis 190°C. Bestätigt wird diese Art der Entwässerung durch Krauss und Jörns 21), nur mit dem Unterschied, dass die zeolithische Entwässerung durch isobaren Abbau bereits bei einem Druck von 10 mm in dem Temperaturintervall von 50° bis 125°C vor sich geht.Nach van't Hoff ist das Halbhydrat metastabil. Nach Jung und Linck bildet sich bei der Entwässerung immer zunächst das Halbhydrat und die Pseudostruktur des Halbhydrates, welche erst oberhalb von 200°C in das Raumgitter des Anhydrites umklappt.Nach Balarew 22) ist die Entwässerung des Halbhydrates jedoch eine stufenweise. Er bestimmt die Dampfdrucke nach der Dampfströmungsmethode 23) bei gleichzeitiger Messung der Temperatur, bei der eine vollständige Entwässerung oder ein Wiederaufbau des Halbhydrates stattfindet. Zu dem glei-

---

16) H.Schottky, Z.phys.Chem. 64. 415; 1908
17) W.P.Jorissen, Z.phys.Chem. 81. 333; 1913
18) J.H.van't Hoff,Unters.über d.Bildungsverhältn.der ozean.Salzablagerungen. Leipzig; 1912
19) J.H. van't Hoff, E.F.Armstrong, W.Hindrichsen, F.Weigert und P.Just, Z.phys.Chem. 45. 297; 1903
20) G.Linck und H.Jung, Z.anorg.Chem. 137. 407; 1924
21) F.Krauss und P.Jörns, Tonind.Zt. 54. 1467; 1930
22) D.Balarew, Z.anorg.Chem. 156. 258; 1926; 163. 137; 1927
23) D.Balarew, Z.anorg.Chem. 67. 234; 1910

chen Ergebnis gelangen Nacken und Fill. 24) Sie finden auf einer statischen Erhitzungskurve einen für "hydratische Entwässerung" typischen Haltepunkt bei 190°C. Trotz der ähnlichen Entwässerungstemperaturen handelt es sich nach Krauss, Jörns, Jung und Linck um die reversible und zeolithische Entwässerung: Halbhydrat ⇌ Halbhydrat (Pseudostruktur) + ½ H_2O. Nacken und Fill schliessen nach der hydratischen Entwässerungsart auf die reversible Reaktionsgleichung: Halbhydrat⇌Anhydrat + Wasser. Ferner bestätigen Nacken und Fill scheinbar die Dampfdruckkurve Halbhydrat-Anhydrit von Balarew, indem sie einmal über einer bei 160°C siedenden Chlorcalciumlösung eine Entwässerung des Gipses bis zum wasserfreien Körper, zum anderen über einer bei etwa 135°C siedenden Lösung eine Wiederwässerung bis zum Halbhydrat feststellen. Sie extrapolieren des weiteren die Balarew'sche Dampfdruckkurve und finden knapp oberhalb von 200°C als Schnittpunkt mit der gesättigten Dampfspannungskurve des Wassers den reversiblen Übergangspunkt von Halbhydrat - Anhydrit. Sie stellen so fest, dass das Halbhydrat entgegen der Ansicht van't Hoff's nicht metastabil ist, sondern oberhalb von 107°C ein wohl definiertes Stabilitätsgebiet besitzt. Die Erscheinung, dass Anhydritbildung nun in Gegenwart von Lösungsgenossen häufig unterhalb von 107°C gefunden wird, deuten sie damit, dass in diesen Fällen nicht die absolut stabile Phase auskristallisiert, sondern die metastabile, die in diesem Zustand wegen ihrer Reaktionsträgheit sich nicht weiter umsetzt. Ramsdall und Partridge 25) beweisen hingegen, dass in Wasser von 99° bei Abwesenheit von Lösungsgenossen - also unterhalb von 107°C sich nach mehreren Monaten Anhydrit bildet, was nach Nacken unmöglich wäre. Die Anhydritkristalle, entstanden durch Umkristallisation des bei dieser Temperatur instabilen Gipses (instabil gegen Anhydrit), sind infolge langsamen Wachstums so charakteristisch ausgeprägt, dass ihre optisch-mikroskopische Identifizierung als Anhydrit keinen Zweifel zulässt. Berechnen wir zum anderen aus je zwei benachbarten Werten der Balarew'schen Dampfdruckkurve die Bildungswärme mit Hilfe der integrierten Clausius-Clapeyron'schen Gleichung in der üblichen vereinfachten Form: 26)

$$Q = 4{,}57 \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{(T_2 - T_1)} \cdot \log \frac{p_{K2} \cdot p_{w1}}{p_{K1} \cdot p_{w2}}$$

(in ihr bedeuten: p_{K1} und p_{K2} die Kristallwassertensionen und p_{w1} und p_{w2} die Sättigungsdrücke des Wassers bei den Temperaturen T_1 und T_2), so zeigt Tabelle 3, dass die auf diese Weise ermittelten mittleren molekularen Bildungswärmen 27) Differenzen wie auch grössenmässig Werte aufweisen, die auf die Unzuverlässigkeit der gefundenen Dampfdrucke schliessen lassen. Die Nacken'schen Ergebnisse und Folgerungen sind damit in Frage gestellt.

---

24) R.Nacken und K.Fill, Ueber das Kalziumsulfat und seine Hydrate. Verl.Tonind.-Zt., Berlin 1931

25) L.S.Ramsdall und E.T.Partridge, Am.Miner. 14. 59; 1929

26) A.Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik, Leipzig 1930 S.231

27) Die Annahme einer hydratischen Entwässerung berechtigt dazu, diese Gleichung zur Berechnung der molekularen Bindungswärme des Wassers anzunehmen.

Tab. 3: Zersetzungdrucke in dem System Halbhydrat - Anhydrit nach Balarew und daraus berechn. Bildungswärmen

p_K in mm Hg	p_W in mm Hg	t°C	Berechn.Bildungswärmen in cal.
2,6	384,9	82 ± 1	27 940
23	682,1	97 ± 2	12 130
92	1 268,1	115 ± 4	10 850
233	1 966,4	129 ± 5	7 330
525	3 116,9	145 ± 2	5 040
760	3 970,0	154 28)	

In Anbetracht der Tatsachen, dass die Zersetzungsdrucke und Gleichgewichtsverhältnisse in den bisher angeführten einfachen Systemen so stark divergieren, isteine experimentelle Nachprüfung der Messmethoden, insbesondere der Abbaumethode von Hüttig in erster Linie erforderlich. Es sollen deshalb die Mehrzahl der bisher zitierten Tensionsmessungen experimentell wiederholt werden, um die prinzipiellen Fehler zu erfassen,wie auch im Verein mit röntgenographischen Untersuchungen nach der Entscheidung der Anschauungen über das heterogene Gleichgewicht zu drängen. Zur Ergänzung des Versuchsmaterials wurde fernerhin ein Körper, das Tricalciumaluminat - Hexahydrat, herangezogen, dessen Darstellung wie auch die der anderen Ausgangsmaterialien zunächst beschrieben werden soll.

B. Die Maximaltension und das Adsorptionsgleichgewicht

a) Die Ausgangsmaterialien: $3\,CaO.Al_2O_3.\,6\,H_2O$, $CaSO_4.2\,H_2O$, $CaSO_4\,1/2\,H_2O$ Ca $(OH)_2$ und ihre Darstellung

1. Tricalciumaluminat und seine quantitative Hydratation zum Hexahydrat: Reinstes Calciumcarbonat und wasserhaltiges Aluminiumoxyd wurde im Molverhältnis $3CaCO_3$: Al_2O_3 gründlich durchgemischt,langsam entwässert und nach dem Entsäuern bei 1000°C direkt im Dujardin-Ofen bei 1350 ± 20°C mehrere Stunden lang erhitzt. Nach dem Analysieren des fein zerriebenen Materials, entsprechender Korrektur und wiederholt gründlichem Durchmischen wurde es nach den Angaben von Thorvaldson 29) im Autoklaven quantitativ hydratisiert. Nach abermaligem Entwässern, Durchmischen und Pulvern erfolgt die endgültige quantitative Reaktion im festen Zustand bei 1200°C und schneller Steigerung der Temperatur auf 1350°C. Die Bestimmung des freien Kalkes nach der von Bogue und Lerch 30) abgeänderten Methode von Emely ergab lediglich Spuren bei einer analytischen Zusammensetzung des Materials:

$$\begin{matrix} CaO = 62,30\% \text{ (theor.: } 62,27), \\ Al_2O_3 \quad 31) = 37,72\% \text{ (theor.: } 37,73). \end{matrix}$$

28) Nach Nacken, loc.cit.
29) T.Thorvaldson und N.S.Grace. Canad.Journ. of Res.1. 36;1929
30) R.H.Bogue und W.Lerch, U.S.Bur.of Stand.Washington,Nr.23;1930
31) Die Tonerde wurde bei 1400° unter Berücksichtigung des Platinverlustes des Tiegels bis zur wahren Konstanz geglüht.

Die Bestimmung des Brechungsindexes ergab Übereinstimmung mit dem von Thorvaldson (loc.cit.) angegebenen Wert $n_{Na} = 1,710 \pm 0,002$.

Die Hydratation des Tricalciumaluminates: Das frischgeglühte und dann sehr fein gepulverte Tricalciumaluminat (genaue Einwaage von 0,2 bis 0,3g) wurde in einem kleinen aus dünnem Platinblech geschweissten Tiegel, der gut in ein Ragenzglas passt, mit 2 bis 3 ccm destilliertem ausgekochten Wasser versetzt und mit einem Silberspatel schnell verrührt. Sodann wurde der Tiegel samt Inhalt in das mit einem Bunsenventil versehene Reagenzglas eingeführt und einem Wasserdampfbad von 100° etwa 12 Stunden lang ausgesetzt. Danach wurden an Stelle des Bunsenventils zwei kleine Flaschen in Form von Adsorptionsgefässen angeschlossen. Die erstere war mit Phosphorpentoxyd, die zweite mit frisch entwässertem Calciumhydroxyd beschickt und nach dem Evacuieren der Apparatur der Überschuss an Wasser oberhalb von 25°C entfernt. Das Trocknen darf nicht unter 25°C vor sich gehen, um eine eintretende Umwandlung in das Zwölfhydrat des Trikalziumaluminates zu vermeiden. Es berechnet sich aus den Proben durch Bestimmung der Wasseraufnahme wie auch des Glühverlustes eine durchschnittliche Molzusammensetzung von 3 $CaO.Al_2O_3$. 6,00 ($\pm$ 0,01) H_2O.

Vornehmlich wurde jedoch die von Thorvaldson 32) erstmalig angewendete Hydrothermalsynthese im Autoklaven bei 160°C in folgender Weise durchgeführt. Das Verfahren gestattet gleichzeitig mehrere Proben zu hydratisieren: Ein Autoklav wurde mit elektrischer Heizung (1 mm starker Chromnickeldraht) versehen. Das frisch geglühte Material wurde in bedeckten Platin-oder Nickeltiegeln quantitativ eingewogen und zwecks Vermeidung jeder Art von Verunreinigungen in die kleinen in der Abb.1 angedeuteten Büchsen B aus Messing gebracht, die durch einen eingeschraubten Deckel locker verschlossen wurden. Zur Vermeidung von Kondensation in den Büchsen durch herabfallende kühlere Kondenstropfen von den eisernen Verschlussteilen des Autoklavens wurde an dem etwas verkürzten Thermometerrohr T ein Schutzschirm S aus Kupferblech befestigt, der die Kondenstropfen an die geheizten Autoklavenwände seitlich ableitet. Zur besonderen Wärmeisolierung wurde ausserdem um den gesamten Autoklaven ein Asbestmantel M mit Haube H gelegt. Der eigentliche Kessel war des weiteren von einem Schamotterohr R mit eingestampfter Magnesia Mg und Asbestlagen As gegen Wärmeverluste abgeschirmt. Nach dem An-

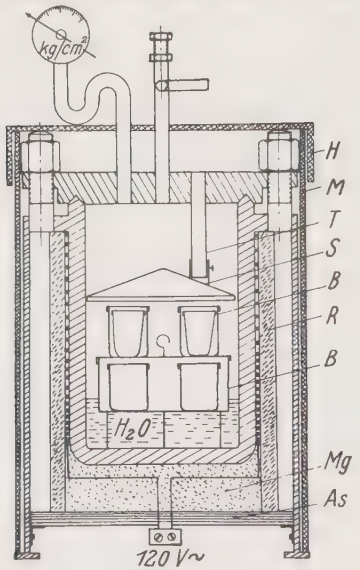

Abb. 1: Einrichtung eines Autoklaven für Hydrothermalsynthesen

32) T.Thorvaldson, N.S.Grace und V.A.Vigfusson. Can.Journ.of Res. 1. 201; 1929

heizen mit 220 Volt Wechselstrom auf die gewünschte Temperaturhöhe wurde der Heizstrom einem Transformator mit 120 Volt Wechselstrom entnommen, Die Temperatur konnte mit einem kleinen Regulierwiderstand auf 160 ± 0,5°C eingestellt werden. Die Bildung des Hexahydrates erfolgt analog dem Ablöschen von Kalk unter Zerfall zu einem weissen Pulver, welches im Vakuum-Exsikkator über frisch entwässertem Calciumhydroxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde. Der Brechungsindex wurde zu $n_{Na} = 1,604 \pm 0,002$ bestimmt, welcher ebenfalls mit dem von Thorvaldson angegebenen Wert identisch ist.

2. In gleicher Weise wurde bis zur Gewichtskonstanz geglühtes Calciumoxyd im Autoklaven zum Mol-Verhältnis $CaO : H_2O = 1 : 1,00 \pm 0,01$ hydratisiert.

3. Als Ausgangsmaterial für Gips wurde teils präzipitierter pro Analysi von Merck oder zerstossenes Marienglas (Brotterode/Th.) verwendet.

4. Halbhydrat wurde nach der Methode van't Hoff's durch Umwandlung von Gips in Gegenwart von konz. Salpetersäure bei 40° erhalten. Es erwies sich jedoch zwecks röntgenographischer Strukturbestimmung als notwendig, grössere Einkristalle zu züchten, was nach folgendem Prinzip erreicht wurde; Bei 40°C besitzt das Dihydrat in Gegenwart von konz. HNO_3 als instabiler Körper die grösste Löslichkeit und kristallisiert in das stabile Halbhydrat um. Geht man jedoch von gefälltem feinkristallinen Gips aus, so ist die Umwandlungsgeschwindigkeit so gross, dass der Zustand der Übersättigung durch die Bildung vieler Kristallkeime von Halbhydrat in kurzer Zeit aufgehoben wird. Die Löslichkeitsdifferenz zwischen kleinsten und bereits grösseren Kristallen lässt wohl ein geringes Wachsen der grösseren zu, doch geht dasselbe zu langsam vor sich. Es lag also nahe, durch Anwendung natürlicher Einkristalle in Form von dicken Spaltstücken von Marienglas durch die mit der kleinen Oberfläche zusammenhängende langsame Umwandlung den Zustand der Übersättigung längere Zeit zu erhalten. Mit Hilfe dieses Kunstgriffes war es erstmalig möglich, grössere und gut gewachsene Einkristalle des Halbhydrates herzustellen. 33)

b) Die Kritik der Abbaumethode von G.F.Hüttig und apparative Weiterentwicklung dieser Methode

Die von Hüttig ausgearbeitete Abbaumethode gestattet, Reaktionen dampfdruckmessend zu verfolgen, bei denen vornehmlich feste und gasförmige Stoffe miteinander reagieren. Sie erlaubt gleichzeitig, indem sie bei bekannten Volumen- und Druckverhältnissen arbeitet, in jedem Zeitpunkt des Reaktionsverlaufes den Massenumsatz zwischen den festen Phasen und der gasförmigen zu berechnen, wie auch auf die Zusammensetzung der festen Phasen zu schliessen. In zahlreichen Fällen bedient man sich bei der Untersuchung wasserhaltiger Körper mit dem von Hüttig konstruierten Tensi - Eudiometer der isobaren wie auch isothermen Methode, indem man ausgehend von dem höchsten zugänglichen Hydrat demselben durch Erhöhung der Temperatur bei konstantem Druck oder bei konstanter Temperatur portionsweise Wasser entzieht. Diese Methode wurde wie folgt durchgeführt:

33) Die Durchführung der Strukturbestimmung und Vermessung der Kristalle wurde von Büssem und Gallitelli im K.W.I. für Silikatforschung vorgenommen. (P.Gallitelli. Period. di Mineral. IV. 1; 1933

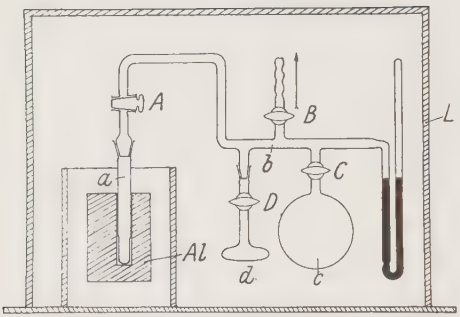

Abb.2: Schema der Abbauvorrichtung.

Das Substanzkölbchen a (Abb.2 das in einem Platintiegelchen das genau eingewogene Hydrat (etwa 0,2 bis 0,5g) enthält, taucht gut abgedichtet in einen elektrisch geheizten Metallthermostaten Al ein. Dasselbe ist durch Schliff A und das Rohr B mit einem Quecksilbermanometer verbunden. Durch Schliff C ist ein grösseres Zusatzvolumen c bekannten Inhaltes angeschlossen. Das Kölbchen d, gefüllt mit Phosphorpentoxyd, dient zur Bestimmung der Luftkorrektur. Nach dem Evacuieren der Apparatur durch B, das - wenn notwendig - zur Vermeidung undefinierter Wasserverluste aus der Substanz unter gleichzeitiger Abkühlung des Substanzkölbchens a mit dem Kältegemisch von Aceton und fester Kohlensäure vorgenommen wird, erfolgt ein langsames Anheizen des Thermostaten, bis bei einer bestimmten Temperatur sich ein für einige Stunden konstanter Druck einstellt, der unterhalb des Sättigungsdruckes des Wassers bei der betreffenden Zimmertemperatur liegen muss. Nach dem Schliessen von Schliff A saugt man mit dem bekannten Volumen (b + c) von etwa 1000 ccm eine bestimmte Wasserdampfmenge ab. Nach dem Öffnen von A wiederholen sich diese Operationen so oft, bis sich ein niedriger konstanter Druck einstellt, um dann entweder den Abbau bei einem entsprechenden kleineren Druck isotherm oder beihöherer Temperatur isobar vorzunehmen. Die graphische Aufzeichnung der gefundenen Druck- oder Temperaturwerte in Abhängigkeit vom Wassergehalt zeigt dann anschaulich die hydratische oder zeolithische Bindungsart des Wassers wie auch die Zahl der existierenden niederen Hydrate.

Die Ergebnisse des Abbaus von 3 $CaO.Al_2O_3.6\ H_2O$ bringt nach dieser Methode Abb. 3. Bei einer Einwaage von 0,4 g Hexahydrat steigt der Zersetzungsdruck bei 200°C unter Einschaltung des Volumens(a+b+c) in 14 Stunden auf 12 mm. Bei dieser Temperatur vollzieht sich die isotherme Entwässerung (Kurve Ka),wobei sich die für 2 Stunden konstante endgültige Druckeinstellung bei einer Zusammensetzung von etwa 3,04 Mol auf 48 Stunden verzögert.Der Zersetzungsdruck steigt im weiteren Verlauf der Entwässerung nur auf 6 mm in et-

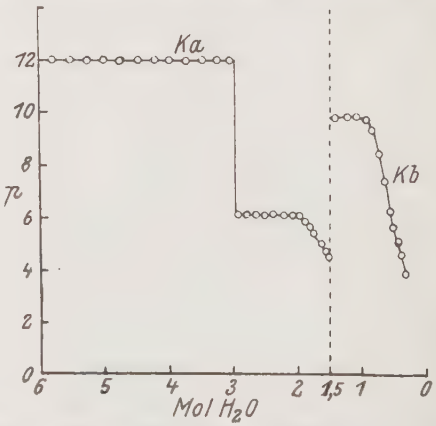

Abb.3: Der Abbau von 3 $CaO.Al_2O_3.6\ H_2O$
Ka: Abbauisotherme bei 200°C.
Kb: Abbauisotherme bei 390°C.

a 30 Stunden und zeigt für 2 Stunden keine sichtbare Zunahme. Bei einer Zusammensetzung von 1,9 Mol tritt eine scheinbare Konstanz bei 5,6 mm Druck ein, um dann langsam nach der Zusammensetzung von 1,5 Mol bis auf 4,6 mm zu fallen. Bei dieser Zusammensetzung findet keine weitere Entwässerung statt. Erst nach der Erhöhung der Temperatur auf 390°C stellt sich ein neuer Druck von 10 mm ein. Die weitere Entwässerung vollzieht sich auf der 390° - Isotherme ab. Nach dem Abbaubild, das aus einer Gesamtversuchsdauer von 2 1/2 Monaten resultiert, wären demnach folgende allgemein übliche Schlüsse zu ziehen:

Es existieren neben dem Hexahydrat die niederen Hydrate mit 4 H_2O, 2 H_2O, 1 1/2 H_2O und 1 Mol Wassergehalt, wobei die Entwässerung zwischen 2 und 1 1/2 Mol und die zwischen 1 und 0 Mol H_2O als eine zeolithische charakterisiert ist. Diese Schlüsse erweisen sich jedoch als irrtümlich, sobald man das Abbauvolumen und die Masse der Einwaage variiert.

Schaltet man nämlich bei derselben Einwaage von 0,4 g und einer Zusammensetzung 3 $CaO.Al_2O_3.2,9\ H_2O$ das Zusatzvolumen c aus, so erfolgt der Druckanstieg in dem kleinen Volumen (a + b) unter Überschreitung des in (a + b + c) gemessenen Zersetzungsdruckes von 6 mm. Er erreicht allmählich einen Druck von 12 mm, der lediglich für ein Gemisch der (6-3) - nicht aber für ein solches der (3-2) - Hydrate charakteristisch sein sollte. Die Hydratstufe 3 H_2O der Abb. 3 ist also eine irrtümliche Konstruktion, was auch analog für andere gilt.

Geht man jedoch von einer 10 mal grösseren Einwaage Hexahydrat aus, so steigt der Druck bei 200° in (a + b + c) in wenigen Stunden - noch schneller in (a + b) - bis an den gesättigten Dampfdruck des Wassers bei der betreffenden Zimmertemperatur, (17,5 mm bei 20°C), wobei gleichzeitig die zunehmende Bildung kleiner Kondenströpfchen an den Innenwänden der Apparatur andeutet, dass selbst der höhere Druck von 17,5 mm keinem Gleichgewichtsdruck entspricht, sondern dass eine weitere Zersetzung eintritt. Man müsste infolgedessen die Zersetzungstemperatur von 200° senken, um bei demselben Druck von 12 mm wie bei einer Einwaage von 0,4 g isobar abbauen zu können. Aus diesen Beobachtungen, die durch weitere noch ergänzt werden sollen, resultiert folgendes:

Die nach der Abbaumethode von Hüttig gefundenen Drucke mit ihren zugehörigen Temperaturwerten in Abhängigkeit von der Wasserzusammensetzung des abzubauenden Hydrates sind keine wahren Zersetzungsdrucke. Sie sind individuell je nach der Konstruktion des Tensi - Eudiometers von der Grösse des Abbauvolumens wie auch im besonderen von der Masse der Einwaage abhängig. Da sich aber die Ausgangsmasse des ursprünglichen Hydrates mit dem Fortschreiten der Entwässerung kontinuierlich verringert, so ist auch die Anzahl der gefundenen Hydratstufen sowie die Art der Entwässerung subjektiv von der Entscheidung und von der Geduld des Beobachters abhängig. Wohl dürfte die Wahrscheinlichkeit der Bestimmung angenäherter Gleichgewichte mit grösseren Einwaagen und kleineren Volumen sich erhöhen. Erfahrungen von Schottky 34) und Drägert 35)

34) H.Schottky, Z.phys.Chem. 64. 415; 1908
35) W.Drägert, Diss.Univ. Berlin; 1914

besagen jedoch, dass die Gleichgewichtseinstellungen ganz allgemein bei kleinen Drucken, an die ja die Abbaumethode gebunden ist, starken Verzögerungen unterworfen ist. Auch wären unter diesen Bedingungen (grosse Einwaage und kleines Volumen)mehrere hundert Druckeinstellungen bezw. Absaugungen notwendig, um gleichzeitig mit der Entwässerung fortzuschreiten. Aber auch der dadurch bedingte erhöhte Zeitaufwand bringt keineswegs die Gewähr wahrer Gleichgewichtseinstellungen. Der Abbau von Gips, wie er von Jung und Linck (loc.cit) bei 99° und 8,8 mm unter Verwendung eines grossen Volumens und von Krauss und Jörns (loc.cit. bei 50° und 7 mm Druck mit den von ihnen so benannten Mikro - Tensi Eudiometer(Volumen etwa 100 ccm) durchgeführt wurde, soll uns dies experimentell bestätigen. Abb. 4 veranschaulicht das Ergebnis der Wiederholung des Abbauversuches von Jung und Linck bei einer Einwaage von 0,5 g Gips in dem grossen Volumen (a + b + c). Es ist ersichtlich, dass ein hydratischer Abbau bei 8,8mm über die Zusammensetzung von 0,5 Mol hinaus möglich ist, ohne dass entgegen der Feststellung von Jung und Linck eine charakteristische Richtungsänderung der Isotherme das Auftreten eines neuen Hydrates andeutet. Ferner bringt die Entwässerung von grobkristallinem Halbhydrat, dessen Darstellung oben beschrieben ist, eine weitere Bestätigung, dass sich der Abbau (Einwaage etwa 1 g) bei einem Druck von 8,8 mm stufenweise vollzieht, ohne dass mit dem Fortschreiten der Entwässerung zur Erreichung des gleichen Druckes eine kontinuierliche Steigerung der Temperatur nach Jung und Linck bis auf 180° oder nach Krauss und Jörns bis auf 125°C notwendig ist. Die graphische Darstellung erübrigt sich wegen der Analogie zu Abb. 4. In beiden Versuchen werden jedoch die gefundenen Drucke mit der Zeit überschritten. Doch scheint der schnelle Druckanstieg bei der Entwässerung von Halbhydrat durch eine eindeutige Konstanz für 24 Stunden bei 13,2 mm zum Stillstand zu kommen.Bemerkenswert ist jedoch der Vergleich der Geschwindigkeiten in Minuten (Ordinate in Abb. 5), mit der nach jeder Absaugung (Abszisse z = Zahl der Absaugungen) die Druckeinstellung während der Entwässerung von Gips (Kurve KG) und von Halbhydrat (Kurve KH) vor sich geht. In beiden Fällen ist die

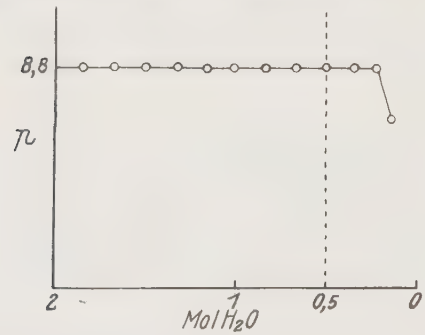

Abb.4: Isothermer Abbau von Gips bei 8,8 mm Druck und 99°C.

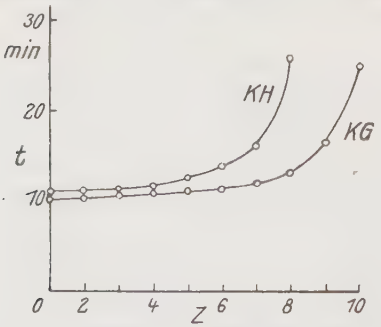

Abb.5: Geschwindigkeitskurven des Abbaues von Gips (KG) und Halbhydrat (KH) bei 99°C.

Geschwindigkeit der Entwässerung eine nach O-Mol Wassergehalt kon=
tinuierlich verzögerte. Der wahre Gleichgewichtsdruck des Dihydra=
tes liegt jedoch bei 99° nach van't Hoff bei etwa 760 mm, der von
Halbhydrat dürfte mit 13,2 mm weitgehend erreicht sein. Trotz der
Tensionsdifferenzen ist die Entwässerungsgeschwindigkeit beider
Körper bei derselben Temperatur eine annähernd gleiche. Es muss
daher der Zerfall von Dihydrat in Halbhydrat mit starken Hemmun=
gen verbunden sein, während die Tension des Halbhydrates sich mit
einer analogen Geschwindigkeit wie der Sättigungsdruck einer Flüs=
sigkeit einstellt.

Aber auch der von Krauss und Jörns gefundene Zersetzungsdruck
von 7 mm bei 50° entspricht trotz anerkennenswerter Geduld der Be=
obachter nicht der Maximaltension eines Gemisches von Halbhydrat-
Dihydrat. Als experimenteller Beweis soll uns die Reproduktion
der Tensionmessungen van't Hoffs dienen, der als Hilfsmittel eine
Salzlösung benutzte, welche imstande ist, sich mit den beiden
Salzphasen ins Gleichgewicht zu setzen. Etwa 3 g Halbhydrat und
Gips, im Verhältnis 1 :1 fein gepulvert, wurde mit 0,5 ccm einer
gesättigten Magnesiumchlorid-Lösung innigst vermischt und die Ten=
sion im Bremer-Froweinschen Tensimeter unter Verwendung von Queck=
silber als Sperrflüssigkeit gegen Phosphorpentoxyd gemessen. Sie
erreicht innerhalb von 24 Stunden den Druck von 49 mm, nach wei=
teren 24 Stunden den von 49,8 mm, um sich dann nicht weiter zu
verändern. Jeder Störung des Gleichgewichtes durch Senken oder
Erhöhen der Temperatur erfolgt nach Wiederherstellung der zu mes=
senden Gleichgewichtstemperatur von 50° eine relativ schnelle Ein=
stellung auf den Wert von 49,8 mm, der also 7 mal grösser als der
von Krauss und Jörns gemessene Druck und identisch mit der von van't
Hoff bestimmten Maximaltension von 49,6 mm ist.

Die Geschwindigkeit, mit der sich die Entwässerung von Gips
vollzieht, wie auch das Streben nach der Maximaltension, von nie=
deren Drucken ausgehend, sind in Gegenwart einer entsprechenden
flüssigen Phase erheblich grösser als die Wasserentziehung über
die Dampfphase möglich ist. So ist in einer konz.Magnesiumchlorid-
Lösung gefällter Gips bei 40° bereits in 12 Stunden quantitativ
in Halbhydrat übergeführt. Die Entwässerung bei Abwesenheit der
flüssigen Phase - selbst im Vakuum über Phosphorpentoxyd - gelingt
erst in etwa 14 Tagen. Folgender prinzipieller Unterschied besteht
bei diesen beiden Vorgängen: Im ersteren Fall vollzieht sich eine
raumgittermässige Transformation des monoklin kristallisierenden
Dihydrates zum pseudohexagonalen Halbhydrat über den Weg eines
molekulardispersen Verteilungszustandes: Das Dihydrat als insta=
biler Körper besitzt die grössere Löslichkeit als das stabile
Halbhydrat. Es geht erst in Lösung, um daraufhin aus einer gesät=
tigten Lösung, die gegenüber dem stabilen Halbhydrat übersättigt
ist, als letzteres auszukristallisieren. Definieren wir nun den Lö=
sungsvorgang 36) eines kristallisierten Körpers als eine Verga=
sung in eine Flüssigkeit, und bezeichnen wir die Konzentration

---

36) Es wird hier die einfache Annahme gemacht, dass beim Auflö=
sungsvorgang eines kristallisierten Körpers monomolekulare
Teilchen in die Flüssigkeit übergehen.

der gesättigten Lösung (= die Anzahl der gelösten Moleküle pro ccm Flüssigkeit) als Lösungsdruck, dann muss unter Gleichgewichtsbedingungen nach dem Schema:

$$CaSO_4.2\,H_2O\ (krist.) \underset{\text{konz.}MgCl_2\text{-Lösung}}{\overset{MgCl_2\text{ - Lösung verd.}}{\rightleftharpoons}} CaSO_4.\ 1/2\ H_2O\ (krist.) + 1\ 1/2\ H_2O.$$

der Lösungsdruck des Dihydrates gleich dem des Halbhydrates sein. Die Gleichheit beider ist jedoch für jeden Temperaturpunkt an eine Magnesiumchlorid-Lösung bestimmter Konzentration gebunden, die sich offensichtlich schnell einstellt, indem sie sich durch Überführung von Dihydrat in Halbhydrat verdünnt, oder umgekehrt konzentriert, indem Halbhydrat in Lösung geht und als Dihydrat auskristallisiert. Unter den Bedingungen des Gleichgewichtes wird dann lediglich die Tension der die festen kristallisierten Phasen benetzenden Flüssigkeit gemessen. In dem dargelegten Reaktionsmechanismus haben wir mit der Definition des Lösungsvorganges als eine Verdampfung in eine Flüssigkeit eine erste Vorstellung, dass analog der Auffassung von Nernst das heterogene Gleichgewicht sich über die Vergasung der festen kristallisierten Phasen einstellt.

Im zweiten Falle äussert sich die kontinuierlich zugeführte Wärme in den makroskopischen Gipskristallen zunächst in einer höheren Beweglichkeit der Baugruppen und ihrer Elemente, die nach Rinne 37) unter Äusserung mannigfaltiger thermooptischer Effekte zu einer Weitung des Kristallbaus mit feinbaulichen Spannungen führt. Der Gips setzt also dem äusseren Zwang "Temperatur" mit einer gewissen Elastizität einen inneren Widerstand entgegen, der verzögernd auf die Änderung des Aggregatzustandes des Kristallwassers unter Einsturz in kleine Halbhydratkristallite wirkt. Wenn nun van't Hoff in dem System $CaSO_4$ - H_2O auch den Weg der direkten maximalen Tensionsbestimmung beschritten hat, so geschah dieselbe unter Anwendung des Kunstgriffes einer vorherigen Entwässerung und Wiederwässerung mit Wasserdampf, wie ganz allgemein van't Hoff von einem "eigentümlich begünstigenden Einfluss" auf die Einstellung des Gleichgewichtszustandes schreibt, den das öftere Hin- und Herwandeln eines Körpers in dem gesuchten Sinne bewirkt. Die Ursache dieses eigentümlichen Einflusses kann wohl darin erblickt werden, dass mit dem bei hoher Temperatur unter Spannung austretenden Wasserdampf eine Vergrösserung der Phasengrenzfläche, d.h. ein Korngrösseneffekt verbunden ist. Es besteht die Möglichkeit, dass nach dem schnellen Hin- und Herwandeln des Körpers auch hochdisperse Teilchen vorliegen, mit Hilfe deren ein angenähertes Gleichgewicht kinetischer Auffassung zwischen Dampf und festen Phasen mit einer analogen Geschwindigkeit erreicht werden kann, wie es sich bei Gegenwart einer flüssigen Phase nach dem obigen Beispiel einstellt.

Experimentell wäre der Gleichgewichtszustand für eine Temperatur auf folgende Weise zu realisieren: Entweder erreichen wir in einem geschlossenen System bei einem bestimmten Wassergehalt des Körpers einen Druck durch Annäherung von höherer wie auch von niedrigerer Temperatur ausgehend, an die Gleichgewichtstemperatur,

---

37) F. Rinne, Ber. d. Sächs. Akad. 87 . 171; 1929

oder wir beobachten seine Einstellung bei konstanter Temperatur, indem wir dem System eine bestimmte Masse des dissoziierenden Bestandteiles im gasförmigen Zustand zu - oder abführen. Wir verbinden damit die Forderung, dass erst dann der gefundene Zersetzungsdruck wasserhaltiger Körper den Charakter einer Naturkonstante besitzt, sobald seine Reversibilität bei verschiedenen Zusammensetzungen nicht nur in Richtung des Abbaues, sondern auch des Aufbaues experimentell erwiesen ist. Verfolgen wir die Druckeinstellungen für eine Temperatur mit der Zeit, dann sollte im Gegensatz zur bisherigen subjektiven einseitigen Druckmessung nach der Abbaumethode von Hüttig, die asymptotische Annäherung dieser Zeitkurven praktisch bis zu ihrer Berührung als alleiniger und endgültiger Beweis eines thermodynamischen Gleichgewichtes gelten. Die weitere Entwickelung der Abbaumethode ist damit gegeben, durch Erhöhung der Aussentemperatur grössere Drucke der Messung zugänglich zu machen. Dies geschieht, wie aus Abb. 2 ersichtlich, durch Versetzung des Tensi-Eudiometers in den Luftthermostaten L. Letzterer besteht aus einem unten offenem Holzgehäuse aus dünnem Sperrholz, das innen mit dicker Asbestpappe gut wärmeisoliert ist und dessen Temperatur durch einen Bimetall - Thermoregulator auf der gewünschten Höhe gehalten wird. ($60^{\circ} \pm 0{,}5^{\circ}C$) Der Thermostat lässt sich leicht auf einer Kante über die Abbauvorrichtung kippen. Die vordere Wand derselben besteht aus einem Schiebefenster mit doppelten Scheiben aus Spiegelglas. Ein an der hinteren Wand befindlicher Propeller, der mit der Achse eines an der Aussenwand befestigten kleinen Elektromotors direkt gekuppelt ist, sorgt für gute Wärmeverteilung.

Schwierigkeiten bei der Inbetriebsetzung der Apparatur traten ein, die Schliffe bei höherer Temperatur so zu dichten, dass ohne Unterbrechung des Arbeitsganges ein Öffnen bzw. Abschliessen bestimmter Hohlräume zu jeder Zeit geschehen kann. Am besten hat sich zu diesem Zwecke die Verwendung von sorgfältig nachgeschliffenen Vollhahnschliffen mit weiten Bohrungen und ihre Dichtung mit Picein bewährt. Die Apparatur wird zu diesem Zwecke in dem Luftthermostaten auf 60° erwärmt. Die vorgewärmten Schliffküken werden nacheinander mit heissem Picein gleichmässig betupft und jedes schnell, um durch Abkühlung ein Wiederfestwerden des Piceins zu verhindern, in die Schliff-Fassung unter gleichzeitiger Befestigung von Spezialfedern leicht eingedrückt. Letztere verursachen durch einen kontinuierlich wirkenden Druck ein weiteres Einpressen der Küken in die Schliffassung. Ein kurzes Hin - und Herdrehen derselben, wobei die Bohrung des Hahnes in der jeweiligen Offenstellung sich befindet, bezweckt eine endgültige Feinverteilung des Piceins, ohne dass die Bohrungen sich verstopfen. Die Schliffe müssen bei richtiger Wahl der aufgetragenen Piceinmassen bräunlich durchscheinend und glasklar aussehen. Darauf wird das Substanzkölbchen a mit der eingewogenen Substanz in gleicher Weise mit Picein unter Mitwirkung von Stahlfedern angesetzt. Die Apparatur wird nun langsam evacuiert, um jegliches Zerstäuben der Substanz zu vermeiden. Die Volumina b und (b + c) der Apparatur werden zweckdienlich geeicht, indem man einige gewogene Spaltstükke von Marienglas bei einem jeweiligen Druck von 100 mm entwässert. Aus dem Gewichtsverlust und der Anzahl der Absaugungen von je 100 mm lässt sich dann leicht die Gewichtsmenge Wasser im Mittel berechnen, die das Volumen b bzw. (b + c) als Wasserdampf von $60^{\circ}C$ und 100 mm Hg enthält.

c) Bestimmungen von reversiblen Gleichgewichtsdrucken während der Entwässerung von 3 $CaO.Al_2O_3.6\ H_2O$ und röntgenographische Charakterisierung der Entwässerungsprodukte

Mit dem grossen Volumen (b + c) und dem der erhöhten Aussentemperatur entsprechend grösseren Drucke lässt sich jede Substanz unter Ungleichgewichten schnell abbauen. Die eigentliche Tensionsmessung, welche sich nur auf einige charakteristische Zusammensetzungen der entwässerten Substanz beschränkt, geschieht in dem kleinen Volumen (a + b). Entsprechend den Beobachtungen van't Hoff's zur beschleunigten Tensionseinstellung wurde 0,4 g Hexahydrat bei höherer als die Gleichgewichtstemperatur bei angeschlossenem Volumen c auf die jeweilige Zusammensetzung (5,2; 4,95; 4,2 Mol usf. s.Abb. 6) entwässert. Nach dem Schliessen von Schliff C wurde die Temperatur oberhalb 200° so geregelt, dass sich nach jeder Absaugung im langsamen Anstieg in etwa 10 Stunden ein Druck von 60 mm in (a + b) einstellte und nunmehr die Druckeinstellung durch Senkung der Temperatur auf 200° verfolgt. Die Tension strebte bei der Zusammensetzung von 5,2 Mol bereits in 4 Stunden dem konstanten Druck von 38,8 mm hin. Dem Senken der Temperatur um 3° bis 5° erfolgte ein sofortiger Druckabfall von 1 bis 2 mm, der sich rasch mit weiterem Fallen der Temperatur vergrösserte. Der Wiederherstellung der Gleichgewichtstemperatur von 200° folgte ein schneller Druckanstieg auf denselben Wert von 38,8mm, der für 48 Stunden konstant blieb. Noochmals wurde die

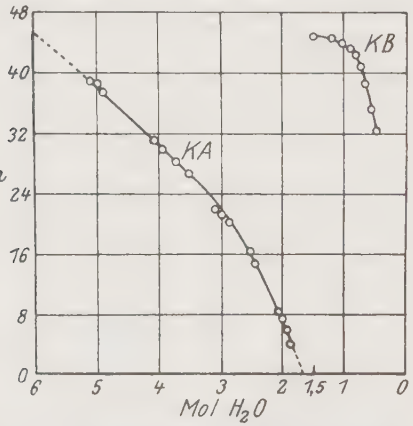

Abb.6: Gleichgewichtsdrucke während der Entwässerung von 3 $CaO.Al_2O_3.6\ H_2O$ Ka: 200° Isotherme; Kb: 390° Isotherme.

Temperatur auf 210° erhöht, so dass der Druck stieg und die Temperatur wieder auf 200° gesenkt. Der Druck stellte sich von neuem auf 38,8 mm ein. Erwähnt sei, dass zum Beispiel bei dem Wassergehalt von 2,85 Mol und dem gefundenen Druck von 20,4 mm mit dem Entfernen der Apparatur aus dem Thermostaten eine fast vollständige Resorption des Wasserdampfes bei Zimmertemperatur innerhalb von 10 Minuten bis zu einem Druck von 0,4 mm verbunden war. Dem sofortigen Wiedereinführen des Substanzkölbchens in den Blockthermostaten von 200° folgte trotzdem ein schnelles Wiederansteigen des Druckes in 3 Stunden auf den konstanten Druck von 20,4 mm. Sämtliche Druckgleichgewichte bei den einzelnen aus der Abb. 6 ersichtlichen Zusammensetzungen wurden auf dieselbe Weise erhalten. Aus der graphischen Darstellung resultiert, dass im Gegensatz zur bisherigen Identifizierung nach der Abbaumethode von Hüttig (Abb.3) neben dem Hexahydrat lediglich das 1,5-Hydrat existiert. Die auf dem Wege Ka bei 200° und Kb bei 390° gefundenen Gleichgewichtsdrucke in Abhängigkeit von der Zusammensetzung fallen

scheinbar kontinuierlich mit dem Fortschreiten der Entwässerung. Trotzdem besteht in der Art der Wasserbindung ein prinzipieller Unterschied, den auch Wiederwässerungsversuche andeuten und welchen quantitative röntgenographische Auswertungen von Debye-Diagrammen 38) eindeutig erkennen lassen.

Bereits Thorvaldson (loc.cit.) stellte durch Entwässerung an der Luft bei 275° bis zum 1,5-Hydrat fest, dass erst bei erheblich höherer Temperatur eine weitere Entwässerung eintrat, mit der gleichzeitig ein Zerfall in Calciumoxyd und Pentacalciumtrialuminat verbunden war. Die Masse des abgespaltenen und titrimetrisch bestimmten Calciumoxydes zeigte nach diesen Untersuchungen bei 800° ein Maximum von fast 27 %, so dass von Thorvaldson auf die Zerfallsgleichung: 3 (3 $CaO.Al_2O_3.6\ H_2O$) $\rightarrow$ 5 $CaO.3\ Al_2O_3$ + 4 CaO + 18 H_2O geschlossen wurde. Erweiternd hierzu konnte festgestellt werden, dass bereits bei 400° durch allerdings sehr langsam fortschreitendes Entwässern über Phosphorpentoxyd im Vacuum und langes Tempern ein Zerfall bis zu einem Kalkgehalt von 17,5 % auftrat. Vergleichsaufnahmen von geglühtem Calciumoxyd und Pentacalciumtrialuminat mit dem bei 400° entwässerten Material ergaben identische Diagramme, auf denen bei dem Entwässerungsprodukt neben diffuser Schwärzung die Linien des Pentacalciumtrialuminates sehr scharf und dünn hervortreten, während die Linien des Calciumoxydes stark verbreitert waren. Dieselbe Entwässerungsart bei 180°, 200°, 220°, 240° und 260° durchgeführt, ergab stets ein Endprodukt mit dem einheitlichen und konstanten Wassergehalt von 1,5 Mol. Die Wiederwässerung über gesättigter Kaliumchloridlösung (Tension 16,1 mm bei 21°C) im Vacuumexsikkator erfolgte in drei Tagen zur Zusammensetzung von 6,8 bis 6,9 Mol. Doch war das Wasser oberhalb von 6 Mol lediglich adsorbiertes, welches sich im Vacuumexsikkator über Calciumoxyd fast vollständig und schnell bis zur durchschnittlichen Zusammensetzung von 6,01 $\pm$ 0,02 Mol entfernen liess. Hingegen nahm bei 400° bis 500° entwässertes Hexahydrat mit etwa 0,13 Mol H_2O unter denselben Wiederwässerungsbedingungen nur Wasser bis zur unstöchiometrischen Zusammensetzung von 3,48 bis 5,32 Mol H_2O auf, wobei die Wasseraufnahme vornehmlich von der Temperaturhöhe und Zeitdauer des Temperns bei 400° bis 500° abhängig war. Das auf 1.5 Mol abgebaute und auf 6 Mol wiedergewässerte Material erwies sich als röntgenographisch durchaus identisch mit dem ursprünglichen Ausgangsmaterial. Der Film war klar, ohne Schleierschwärzung, und die Linien scharf, so dass mit dem wiedergewässerten Produkt eine vollständige Indizierung des Debye-Diagrammes möglich war. Die Auswertung desselben bringt Tabelle 3.

---

38) Die Aufnahmen erfolgten unter Verwendung von Nickelfiltern mit Cu - K - Strahlung.
Einheitliche Belichtungszeit: 9 Stunden
Spannung: 45 KV
Präparatdurchmesser: 0,3 mm
Kammerdurchmesser: 57,3 mm
Als Bezugsubstanz wurde chemisch reines Natriumchlorid im Verhältnis 1 : 3 zugemischt.

Tab. 3: Auswertung des Debye-Diagrammes vom Hexahydrat, bei 220°C auf 1,5 Mol entwässert und auf 6,02 Mol wiedergewässert.

Nr.	$2p_{korrig.}$	I 39)	log sin $\vartheta/2$	hkl	d_{hkl}	(^{a} Å.E.)
1	17,3	S.	9,17724	112 (1)	5,115	12,530
2	20,o	S.	9,23967	110 (2)	4,430	12,527
3	26,6	S.	9,36182	123 (1)	3,344	12,513
4	28,4	S.	9,38971	100 (4)	3,136	12,545
5	31,7	S.S.	9,43635	120 (2)	2,817	12,597
6	35,0	s.	9,47814	112 (2)	2,558	12,533
7	36,4	m.	9,49462	150 (1)	2,463	12,560
8	39,3	S.S.	9,52669	125 (1)	2,288	12,531
9	44,4	S.S.	9,57731	116 (1)	2,036	12,555
10	45,5	s.s.	9,58739	130 (2)	1,989	12,588
11	50,4	s.	9,62918	111 (4)	1,807	12,524
12	52,6	S,	9,64647	230 (2)	1,736	12,521
13	53,7	s.	9,65481	112 (3)	1,703	12,530
14	54,8	S.	9,66295	123 (2)	1,672	12,510
15	57,8	m.	9,68420	156 (1)	1,592	12,534
16	58,8	m.	9,69100	100 (8)	1,567	12,537
17	66,3	m.	9,73785	120 (4)	1,407	12,583
18	68,3	m.	9,74924	124 (3)	1,370	12,560
19	70,2	m.	9,75967	233 (2)	1,338	12,551
20	73,0	s.	9,77439	239 (1)	1,293	12,540
21	80,1	m.	9,80852	259 (1)	1,196	12,540
22	82,7	m.	9,81998	250 (2)	1,165	12,542
23	84,4	m.	9,82719	125 (2)	1,145	12,546
24	87,1	m.	9,83821	123 (3)	1,117	12,534
25	90,4	s.	9,85100	279 (1)	1,084	12,551
26	98,3	m.	9,87877	116 (2)	1,017	12,539

im Mittel a = 12,542 ± 0,o18 Å.E.

Es berechnet sich aus der Kantenlänge von 12,542 ± 0,o18 Å.E. (nach Thorvaldson (40) und Mitarbeitern 12,576 ± 0,02 Å.E.) bei der Annahme von 8 Molekülen in der Elementarzelle eine Dichte von 2,53, welche dem von Thorvaldson (loc.cit.) experimentell bestimmten spezifischen Gewicht von 2,52 bei 20° sehr nahe kommt. Damit ist der Beweis erbracht, dass das 1,5-Hydrat sich innerhalb von 3 Tagen vollständig und schnell bei Zimmertemperatur über Wasserdampf zum Hexahydrat aufbaut.

Ferner haben röntgenographisch untersuchte Stichproben der Entwässerungsprodukte zwischen der Zusammensetzung 6 und 1,5 Mol Wassergehalt das gemeinsam, dass mit fortschreitender Entwässerung auf den Debye-Filmen starke diffuse Schwärzung auftritt, hinter der die Linien mit schwachen und mittleren Intensitäten allmählich verschwinden. Bei dem Wassergehalt von 3,75 Mol sind nur noch wenige- besonders bei schneller Entwässerung stark verbreiterte - Linien mit sehr schwacher Intensität erkenntlich. Das Merkwürdige ist, dass die Linienabstände mit fortschreitender

39) I = geschätzte Intensität

40) T.Thorvaldson, N.S.Grace und V.A.Vigfusson. Cand.Journ. of Res. 1. 201; 1929

Entwässerung sich kontinuierlich weiten, so dass die Indizierung der Linien sich leicht durch Vergleich mit Tabelle 3 durchführen lässt. Bei der Zusammensetzung von 3,75 Mol sind nur noch sehr schwach die Linien (1,2,3,4,5,8,9,12 und 14; s.Tabelle 4) sichtbar, welche in dem Hauptdiagramm mit starken und sehr starken Intensitäten vertreten sind. Bei der Zusammensetzung von 1,5 Mol sind auch die Linien 2 und 3 nicht mehr wahrnehmbar (s.Tabelle 5). Es besteht also kein Zweifel, dass mit der Entwässerung bis zum 1,5-Hydrat im wesentlichen die Struktur des Hexahydrates erhalten bleibt.

Mit dem Ausbruch der Wassermoleküle aus den Elementarzellen ist gleichzeitig eine Zersprengung des Kristallverbandes zu kleinen Kristalliten verbunden, die grössenmässig fast an der Grenze röntgenographischer Nachweisbarkeit liegen. Diese gegen die Gitterenergie zu leistende Arbeit dürfte damit die starken Verzögerungen bei der Einstellung von Gleichgewichtsdrucken von unten hinreichend erklären.

Tab. 4: Auswertung des Debye-Diagrammes vom Hexahydrat, abgebaut auf die Mol-Zusammensetzung 3,75 H_2O.

Nr.	2 p korrig.	I.	log sin $\vartheta/2$	hkl	d_{hkl}	a (Å.E)
1	17,6	s.s.	9,18465	112 (1)	5,03	12,320
2	20,3	s.s.	9,24395	110 (2)	4,39	12,348
3	27,0	s.s.	9,36819	123 (1)	3,30	12,330
4	28,8	s.s.	9,39566	100 (4)	3,09	12,374
5	32,2	s.s.	9,44297	120 (2)	2,77	12,401
	35,8 ?					
8	39,8	s.s.	9,53196	125 (1)	2,26	12,380
9	45,0	s.s.	9,58284	116 (1)	2,01	12,392
12	53,2	s.s.	9,65104	230 (2)	1,72	12,390
14	55,4	s.s.	9,66731	123 (2)	1,66	12.385

im Mittel a = 12,37 Å.E.

Tab. 5: Auswertung des Debye-Diagrammes vom Hexahydrat, abgebaut auf die Mol-Zusammensetzung 1,50 H_2O.

Nr.	2 p korrig	I.	log sin $\vartheta/2$	hkl	d_{hkl}	a (Å.E.)
1	18,2	s.s.	9,19909	112 (1)	4,86	11,902
4	29,8	s.s.	9,41016	100 (4)	2,99	11,968
5	33,5	s.s.	9,45969	120 (2)	2,67	11,938
	36,9 ?					
8	41,3	s.s.	9,54735	125 (1)	2,18	11,949
9	46,7	s.s.	9,59808	116 (1)	1,95	11,965
12	55,3	s.s.	9,66658	230 (2)	1,66	11,954
14	57,9	s.s.	9,68420	123 (2)	1,59	11,913

im Mittel a = 11,94 Å.E.

Zum anderen ist mit dem Austritt des Wassers eine kontinuierliche Schrumpfung des Elementarkörpers verbunden, was aus der Verklei-

kleinerung der berechneten Gitterkonstanten a von 12,542 Å.E. auf 12,37 Å.E. bei 3,75 Mol H_2O und 11,94 Å.E. bei 1,5 Mol H_2O eindeutig hervorgeht (s. Tabellen 4 und 5). Von den 48 Molekülen Wasser, die eine Elementarzelle enthält, sind offenbar 36 Moleküle nicht im Gittergerüst stationiert. Nur 12 Moleküle sind Bestandteile des Gitters, so dass erst mit ihrem Austritt das Gitter unter Zerfall in Calciumoxyd und Pentacalciumtrialuminat einstürzt. Aus dem (zwischen der Zusammensetzung von 1,5 - 0,9 Mol H_2O) auf Kb gefundenen Dampfdruck von 46 bis 43 mm, welcher ähnlich dem im weiteren Verlauf der Arbeit bestimmten Zersetzungsdruck von Calciumhydroxyd ist, liegt die Vermutung nahe, dass in dem Hexahydrat diese 12 Wassermoleküle in einer analogen Weise wie in dem Ionengitter des Calciumhydroxydes, nämlich in Form von (OH)-Ionen als Gitterträger den Ca-Atomen zugeordnet sind.

d) Kennzeichnung des Adsorptionsgleichgewichtes

Die vorangehende Beschreibung der experimentellen Darstellung der Gleichgewichtsdrucke auf den Kurven Ka und Kb der Abb.6 enthält einschränkende Bedingungen. Die Gleichgewichtsdrucke wurden:

1) unter der Voraussetzung erhalten, dass die obere Einstellung jedesmal von ein und demselben Druck von 60 mm durch Senken der Temperatur auf 200° ausging, wobei

2) die stillschweigende Annahme gemacht wurde, dass dieser Druck von 60 mm grösser als die Maximaltension des Hydrates bei 200°war.

Letzteres wurde ja scheinbar bestätigt, indem dem Fallen der Temperatur auf 200° eine sofortige Resorption von Wasserdampf folgte. Für das kontinuierliche Sinken des Dampfdruckes mit fortschreitender Entwässerung gäbe es für die Kurve Ka nach der röntgenographischen Charakterisierung vielleicht eine Erklärungsmöglichkeit, wenn man sich das Dampfgleichgewicht als ein elektrostatisches vorstellt. Die in den Gitterhohlräumen der Elementarzellen vorhandenen Wassermoleküle liegen unter dem polarisierenden Einfluss elektrostatischer Kraftfelder der Atome und Atomgruppen, die das Gittergerüst bilden. Die elektrostatische Anziehung müsste nach dem Coulomb'schen Gesetz um so intensiver sein, je enger die Wassermoleküle mit dem Schrumpfen des Gittergerüstes von den Atomen und Atomgruppen umschlossen werden. Die bei Zimmertemperatur vor sich gehende Wiederwässerung des 1,5-Hydrates über Wasserdampf, die innerhalb von 3 Tagen zu einem vollständigen Wiedereinbau in das Gitter führt, wie die Röntgenaufnahme (Tabelle +) mit grösster Sicherheit beweist, berechtigt nun offensichtlich zu der Annahme, dass bei der Gleichgewichtseinstellung sich die erheblich kleineren Wassermassen bei 200° in dem Volumen (a + b) völlig einlagern. Auch spricht eine allgemeine Erfahrung dafür, welche besagt, dass die Geschwindigkeit, mit der ein chemisches System nach einem Gleichgewicht hinstrebt, mit wachsender Temperatur stark zunimmt. Weitere Untersuchungen sollen uns jedoch überzeugen, dass diese reversiblen Gleichgewichte keineswegs die Bedeutung von Maximaltensionen besitzen.

Es wurde nämlich in Tensimetern, die entsprechend dem Tensi-Eudiometer aus dem Substanzkölbchen a mit angeschlossenem Rohr b und einem Manometer bestanden, im Hochvacuum je 0,4 g Hexahydrat, das vorher auf die jeweilige Zusammensetzung von 4,5, bzw. 3,5

und 2,5 Mol H_2O entwässert wurde, eingeschmolzen. Um auch den Gleichgewichtsdruck bei 220° zu erfassen, wurde so verfahren, dass bei höherer Temperatur auf einen Druck von 100 mm gewartet wurde und die Druckeinstellung in derselben Weise, wie oben beschrieben, auch dem Senken der Temperatur sowohl bei 220°, wie auch bei 200°, 180° und 160° beobachtet. Auch diese erhaltenen, in Abb. 7 eingetragenen Gleichgewichtsdrucke in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Wassergehalt sind reversibel, jedoch die bei 200° gemessenen wesentlich höher als die auf der Isotherme Ka der Abb. 6 gefundenen.41) Absichtlich wurde nun mit einer kleineren Einwaage (0,2 g) Hexahydrat mit dem Wassergehalt von 3,5 Mol der Druck bei 200° nochmals reproduziert, jedoch von einem Druck von 80 mm ausgehend. Der Gleichgewichtsdruck stellte sich von oben wie auch von unten in der bei A der Abb. 8 aufgezeichneten Weise ein. Die Kurven, die nach B führen, wurden erhalten, indem der Tensimeter einige Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurde. Auch hier drängte die untere Einstellung zunächst nun nicht mehr zu dem bei A gefundenen Druck von 47 mm sondern zu dem erheblich tieferen von 30 mm, der ebenfalls von oben erreicht wurde und länger als 24 Stunden konstant blieb. Die Gleichgewichtsdrucke C und D der Abb. 8 wurden um so niedriger, je länger der Tensimeter bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurde, d.h. je vollständiger der Wiedereinbau der Wassermoleküle in das Raumgitter erfolgen muss. Als nach einer Zeit (etwa 3 Tagen), die identisch mit der vollständigen Wiederwässerung im Vacu-

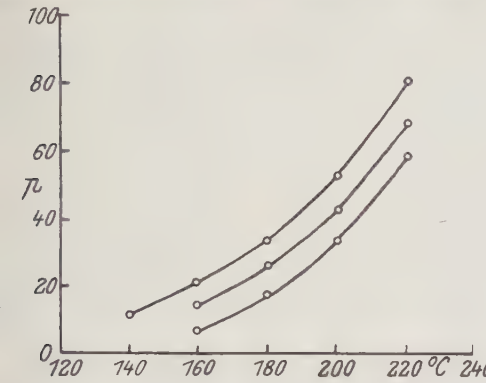

Abb. 7: Adsorptiongleichgewichtskurven in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung.

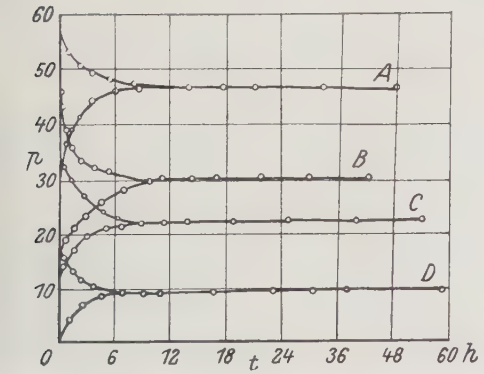

Abb. 8: Adsortionsgleichgewichte bei der Temperatur von 200°.

41) Auf genaue grössenmässige Angaben glaubt der Verfasser verzichten zu können, weil, wie im folgenden berichtet, diese Drucke als Adsorptionsgleichgewichte nicht die Bedeutung von wahren Zersetzungsdrucken besitzen.

umexsikkator über gesättigter Kaliumchloridlösung war, die Tension bei 200° verfolgt wurde, stellte sich in den ersten 6 Stunden nur ein Druck von 4 mm ein, der so langsam stieg, dass keine Aussicht in absehbarer Zeit bestand, die in A,B, und C gefundenen unteren Gleichgewichtseinstellungen in entsprechender Höhe zu erreichen. Dies gelang erst, nachdem das Dampfvolumen durch beschleunigte Zersetzung oberhalb von 200° wieder mit Wasserdampf von 80 mm Quecksilberdruck gefüllt wurde.

Aus diesen Beobachtungen geht jedoch eindeutig hervor, dass die bisher gefundenen Gleichgewichtsdrucken, die sich mit einer ähnlichen Geschwindigkeit wie die Sättigungsdrucke einer Flüssigkeit einstellen, von einer jeweiligen Masse von Wassermolkülen abhängig sind, die lediglich oberflächlich an der Phasengrenzfläche adsorbiert werden.42) Von den oberflächlich adsorbierten Wassermolekülen, die also nicht raumgittermässig in den Kristallverband eingebaut sind, spielt sich ein Gleichgewichtszustand ein, in welchem nach der kinetischen Auffassung in jedem Zeitpunkt der Umsatz von Wassermolekülen aus der Phasengrenzfläche in den Gasraum gleich dem in der umgekehrten Richtung erfolgenden ist. Die Veränderung dieses Adsorptionsgleichgewichtes wird durch die Geschwindigkeit des Umsatzes der wahren Reaktionsgleichung bedingt, der sich zwischen den festen Phasen und den sie umhüllenden adsorbierten Wassermolekülen vollzieht.

Die in den Abb. 6,7 und 8 gefundenen Gleichgewichte können nun nicht nur durch andere in ganz beliebiger Druckhöhe ergänzend vermehrt werden, sondern sie sind auch in gleicher Weise bei anderen Temperaturpunkten, z.B. 150° oder 50° zu beobachten.

Die Masse der adsorbierten Wassermoleküle an der Phasengrenzfläche ist darum mit einer kondensierten (flüssigen) Phase zu vergleichen, und diese Adsorptionsphase besitzt im Prinzip den Charakter einer wässerigen Salzlösung oder einer Schwefelsäurelösung, deren Tension für jeden Temperaturpunkt mit der Konzentration variiert. Die Erscheinung der Ausbildung eines Adsorptionsgleichgewichtes ist

---

42) Wie bereits erwähnt, entstehen bei der Entwässerung des Hexahydrates wie auch in vielen anderen Fällen winzig kleine Kristallite, die grössenmässig an der Grenze röntgenographischer Nachweisbarkeit liegen;d.h. mit zunehmender Entwässerung vergrössert sich die Oberfläche und damit die Masse der adsorbierten Wassermoleküle, wenn nicht eine teilweise Vernichtung der Oberfläche durch Rekristallisation der festen Reaktionsprodukte eintritt.Wir gewinnen annähernd eine Vorstellung über das Ausmass solcher neu entstehenden oder vernichteten Oberflächen durch die Untersuchungen von Wöhler und Rabinowitsch (Koll.Zeitschr.38.111;1926), welche z.B. den Übergang amorphdispersen Chromoxydes zum kristallisierten von einer Oberflächenverminderung um etwa 42000 cm^2/g Cr_2O_3 begleitet annehmen. Auch wird die oben entwickelte Annahme noch durch eine weitere Beobachtung unterstützt: Der bei der Zusammensetzung von 3 $CaO.Al_2O_3$. 1,1 H_2O auf Kb (siehe Abb.6) gefundene Zersetzungsdruck von 44 mm erfuhr nämlich nach seiner Einstellung ein plötzliches und schnelles Anschwellen zu einem Druck von 56 mm, der nur sehr langsam wieder fiel. Es muss offensichtlich durch Rekristallisation der Zersetzungsprodukte CaO und 5 CaO. $3Al_2O_3$ adsorbiertes Wasser frei geworden sein, welches als solches durch seine restlose Adsorption im Adsorptionskölbchen erkannt wurde,

un nicht nur individuell an die Entwässerungsprodukte des Hexa=
ydrates gebunden, sondern für die heterogenen Systeme allgemein
eltend, in welchen die festen Komponenten in den fernerhin be=
rachteten Fällen Ionengitter bilden. Die Sachlage soll zunächst
urch ein Gedankenexperiment erläutert werden, wie es Abb.9 in
chematischer Darstellung veranschaulicht. Es soll dabei die Ad=
sorptionsphase sich nicht in un=
mittelbarer Berührung mit den
festen Komponenten eines inhomo=
genen Systems befinden, sondern
vergleichsweise eine - kleine
Glaskugeln benetzende - Schwe=
felsäurelösung darstellen, die
sich in einem Kölbchen befindet.
Letzteres ist kommunizierend mit
einem Manometer und durch Schliff
A mit einem zweiten Kölbchen ver=
bunden, welches die der heteroge=
nen Gleichung zugrunde liegenden
festen Komponenten als Gemisch
(z.B. Gips - Halbhydrat) enthal=
ten soll. Bei isothermer Betrach=
tung wird sich zu jeder Zeit in
dem System ein manometrischer
Druck einstellen, der grössenmässig
der Tension der Schwefelsäurelö=
sung nahe kommt. Ist dieser Druck

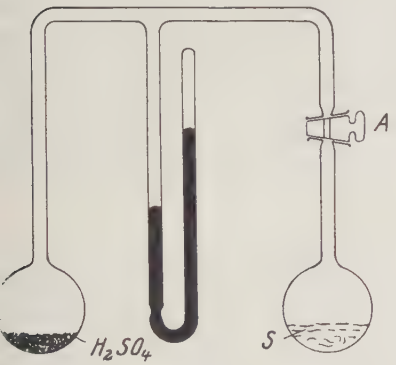

Abb. 9.

grösser als die Maximaltension des Gipses (oberes Adsorptionsgleich=
gewicht), dann findet kontinuierlich eine isotherme Destillation
von Wassermolekülen aus der Lösung statt, indem aus der Dampfphase
Wassermoleküle vom Halbhydrat unter Bildung von Dihydrat gebunden
werden. Mit diesem Vorgang konzentriert sich die Schwefelsäurelö=
sung, d.h. der Dampfdruck sinkt kontinuierlich bis zu dem Zeit=
punkt, wo die Tension der Lösung - also das Adsorptionsgleichgewicht
- gleich der Maximaltension ist. Bei kleinerer Tension der Schwe=
felsäurelösung als die Maximaltension (unteres Adsorptionsgleich=
gewicht) vollzieht sich die isotherme Destillation in der umgekehr=
ten Richtung. Für die Einstellung einer Maximaltension ist nun der
wahre Umsatz der Reaktionsgleichung in der einen (⟶) oder anderen
(⟵) Richtung geschwindigkeitsbestimmend. Bei äusserst kleinem Um=
satz wird das System sich so verhalten, als ob Schliff A geschlos=
sen ist; d.h. das Adsorptionsgleichgewicht zeigt in endlichen Beobach=
tungszeiten keine Veränderung. Es kann grössenmässig je nach dem
Absättigungsgrad der Phasengrenzflächen für jede Temperatur zwi=
schen den Grenzen eines sehr kleinen Druckes und einer Druckhöhe
variieren, die dem Sättigungsdruck des Wassers bei der betreffenden
Temperatur nahe kommt.

In dieser Darstellung des Adsorptionsgleichgewichtes liegt
nun gleichzeitig die Erkenntnis der Fehlerquellen, wie sie bei der
experimentellen Bestimmung von Zersetzungdrucken von ein und der=
selben Substanz vorliegen. Die Abweichungen des Zersetzungsdruckes
sind daher in der Mehrheit der Fälle nicht auf den Umstand zurück=
zuführen, dass die Zersetzungsdrucke schlechtweg je nach Herkunft
und Darstellungsbedingungen variieren, oder dass entgegen der klas=
sischen Auffassung eines heterogenen Gleichgewichtes die Menge der
abgebauten Phase einen ausgesprochenen Einfluss auf die Grösse des

Gleichgewichtsdruckes besitzt (s.Slonim; loc.cit.); vielmehr stellen die voneinander divergierenden Zersetzungsdrucke für eine Temperatur (s.Tab.1 und 2, S.4) einige von unzählig vielen oberen oder unteren Adsorptionsgleichgewichten dar, die dem wahren Zersetzungsdruck zum Teil nur mangelhaft nahekommen. Zwischen dem oberen und unteren Adsorptionsgleichgewicht muss nun ein Grenzgleichgewicht existieren; es ist nun zu beweisen, dass dieses mit dem Zersetzungsdruck nach der klassischen Auffassung identisch ist. Zu diesem Zwecke ist es jedoch notwendig, über eine deduktive Betrachtung die Faktoren zu erfassen, die geschwindigkeitsbestimmend für den wahren Reaktionsumsatz und somit für die erfolgreiche Darstellung der Gleichgewichtsdrucke sind. Dies soll gelingen, indem wir einen neuen Reaktionsmechanismus aufstellen, nach dem die heterogene Reaktion sich ganz allgemein vollzieht. Als Beispiel ist der einfachste Typus eines heterogenen Gleichgewichtes gewählt, nämlich das System vom Typus: Periklas + Wasserdampf $\rightleftharpoons$ Brucit, in welchem die festen Phasen als kristallisierte strukturell eindeutig charakterisiert sind.

e) Deduktive Betrachtung über den Reaktionsmechanismus vom Typus: Periklas + Wasserdampf $\rightleftharpoons$ Brucit + Q

Calciumoxyd (wie Magnesiumoxyd) kristallisiert als Ionengitter vom Steinsalztypus. Während die Ionen im Innern dieses Kristalles vollständig abgesättigt sind, indem jedes Ion in bestimmten räumlichen Anordnungen seine Valenz an 6 entgegengesetzt geladene Ionen verteilt, besitzen die Ionen an den Phasengrenzflächen 1 bis 3 freie Teilvalenzen, je nachdem sie in den Ionenfronten der Grenzflächen als Flächen,- Kanten - oder Eckatome auftreten. Es liegt auf der Hand, dass der Vorgang, Wassermoleküle an der Oberfläche solcher geordneter Ionenfronten zu adsorbieren, dem Bestreben entspringt, diese freien Teilvalenzen in derselben Weise wie die Ionen im Innern des Kristalles energetisch abzusättigen. Die Vorstellung nun, dass in einer Hauptspaltebene eines Calciumoxydkristalls, z.B. (100) als Phasengrenzfläche die freien Teilladungen der negativen O''- und der positiven Ca''- Ionen in gesetzmässigen und dichten Abständen systematisch wechseln, zwingt zu der Annahme, dass unter der stetigen Wirkung der daraus resultierenden elektrostatischen Felder die Wassermoleküle nicht nur stark polarisiert werden, sondern schliesslich in H-und $(OH)'$-Ionen zerfallen. Das $(OH)'$-Ion tritt des weiteren durch Elektronenkopplung in direkten Kontakt mit dem Ca''-Ion, während sich das H-Ion mit dem zweiwertigen benachbarten O''-Ion zu einem einwertigen komplexen $(OH)'$-Ion verbindet. Es scheint kein Zweifel zu sein, dass in der Adsorptionsphase diese Primärvorgänge in dem angedeuteten Sinne die Assoziationsreaktion: $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$ einleiten, sobald wir auch die Erkenntnisse der Kristallstruktur des Calciumhydroxydes zu unserer Betrachtung heranziehen. Calciumhydroxyd gehört raumgittermässig zum Typus Brucit, in welchem jedes Ca''-Ion sechs $(OH)'$-Ionen um sich schart, und jedes $(OH)'$-Ion seine Valenz nach drei benachbarten Ca''-Ionen betätigt. Die heterogene Gleichung wie auch die ihr zugrunde liegende Elementargleichung drückt jedoch aus, dass das Wassermolekül unter der stillschweigenden Annahme als monomolekulares Gasteilchen reagiert. Es muss also bei der Reaktion in der einen Richtung ($\rightarrow$) dissoziieren, und in der anderen Richtung ($\leftarrow$) muss der Vorgang des Zerfalls von zwei $(OH)'$-Ionen unter Bildung eines Wassermoleküles eintreten. Die Elementar-

leichung: $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$ ist darum als summarische Zusam=
enfassung der beiden Teilvorgänge:

$$H_2O \rightleftharpoons H^{\cdot} + (OH)'$$
$$CaO + H^{\cdot} + (OH)' \rightleftharpoons Ca(OH)_2$$

u betrachten, und es kann der beschriebene Adsorptionsvorgang
ach Polanyi 43) als eine durch Elektronenkopplung erfolgende Ober=
lächenverbindung an einem CaO-Kristallit unter Bildung eines Mo=
eküls Calciumhydroxyd aufgefasst werden. Die heterogene Gleichung
nterscheidet sich jedoch von der Elementargleichung durch die
öhere Bezeichnung der festen Komponenten als kristallisierte.Die
eitere Betrachtung muss sich also über die Entscheidung der Fra=
en vollziehen,wie aus dem durch Adsorption entstehenden Calcium=
ydroxyd-Molekül die stabil kristallisierte Phase vom Typus Brucit
ntsteht, und umgekehrt darüber,wie der Zerfallsvorgang zu deuten
st.

Die Lösung dieser Fragen wird durch die röntgenographische
ntersuchung von Büssem 44) unddem Verfasser unterstützt, die vor=
ehmlich die Rekristallisationserscheinungen im festen Zustand an
entwässerten Spaltblättchen von Brucit in dem Temperaturgebiet
wischen 350° bis etwa 2000°C gut erfassen konnten. Nach dieser
ntersuchung zeigen die bei tiefen Temperaturen abgebauten Brucit=
spaltstückchen wohl die Pseudomorphose nach Brucit, entgegen aber
er Annahme von Rinne 45) und Aminoff 46), dass das Kristallge=
üude des Brucits beim Abbau erhalten bleibe, einen Einsturz des=
elben unter Bildung von zunächst sehr kleinen Periklas-Kristalli=
en. Die einzelnen Kristallite treten unter starker Streuung be=
eits mit Andeutung einer Orientierung nach einem Einkristall
n einem stark gelockerten Zustand auf,was aus dem grossen Volumen=
ffekt der verschwindenden und der entstehenden neuen Phase MgO
Dichtverhältnis: 2,3 zu 3,67) verständlich ist. Das entwässerte
rodukt kann nach den Erkenntnissen von Smekal 47) als ein mit be=
onders starken Baufehlern behafteter Realkristall aufgefasst wer=
en, der in seinem Innern sogenannte "Lockerstellen" mit zahlrei=
hen submikroskopischen und makroskopischen Hohlräumen enthält.Der
ei 350° durch Entwässerung eines Brucitblättchens entstehende Re=
lkristall ist darum so weich, dass er sich mit dem Fingernagel
eicht zerreiben lässt. Mit dem Tempern bei immer höherer Tempera =
ur nimmt die Härte in dem Masse fortschreitender Sammelelkristal=
isation und Idealisierung des Realkristalles zu: Die Blättchen
erden dichter.Die Kapillaren und Hohlräume wie auch die Ausdeh=
ung der Phasengrenzfläche schwinden durch örtliche Annäherung und

---

3) Es soll hierzu bemerkt werden,dass nach M.Polanyi (Zt. f. Elektrochem. 27. 143; 1921 und 35. 561; 1929) die katalytische Wirksamkeit eines Kontaktes in seiner dissoziierenden Kraft vermutet wird. Diese dissoziierende Kraft muss auch in der dargestellten Weise an der Oberfläche eines CaO-Kristallites fraglos vorhanden sein.

4) W.Büssem und F.Köberich, Zt.f.phys.Chem.17.310; 1932

5) F.Rinne, Z.Geolog.Ges.43. 231; 1891

6) G.Aminoff, Geol.Förh. 41. 407; 1919

7) A.Smekal, Z.f. Phys. 36. 288; 1926 Z.angew. Chem. 42.489; 1929 Z.Elektrochem. 35. 567; 1929

Verwachsen der kleinen Einzelkristallite mehr und mehr, bis schliesslich ein bei etwa 2000° geglühtes Blättchen, welches sich röntgenographisch von einem synthetischen Periklas-Einkristall nicht mehr unterscheidet, auch die Härte 6 desselben erreicht.

Die erwähnte Arbeit enthält jedoch für unsere weitere deduktive Betrachtung noch eine wichtige bisher nur angedeutete Beobachtung. Wir bezeichneten nämlich das bei 350° identifizierte Abbauprodukt als"im wesentlich" kristallinen Periklas. Diese Andeutung enthält die Einschränkung, dass ein weiterer Teil scheinbar nicht kristallin sondern der amorph-dispersen Materie zuzuordnen ist. Die Debye-Aufnahmen zeigen nämlich deutlich verbreiterte Linien und durch Streustrahlung der feinen Materie bewirkte diffuse Schwärzung, die bereits bei leichtem Glühen verschwindet. Dieses Auftreten amorph-disperser Materie während der Entwässerung von Brucit bei tiefen Temperaturen ist nun offensichtlich ein wichtiger Hinweis, während des Entwässerungsvorganges die amorph-disperse Materie als eine notwendige und instabile Zwischenphase zu betrachten, die durch Rekristallisation in den stabilen Zustand übergeht. Es ergibt sich hieraus zunächst die Fragestellung, ob dieser amorph-disperse Zustand mit dem amorph-glasigen identisch ist, oder ob merkliche Unterschiede zwischen beiden zu einer besonderen Definition des amorph-dispersen Zustandes zwingen. 48)

Der glasige Zustand ist ja bekanntlich als eine unterkühlte Flüssigkeit im festen Zustand definiert, der nach Tammann 49) durch eine grosse innere Reibung und starke Verschiebungselastizität die mechanischen Merkmale eines kristallisierten Körpers - nicht die einer Flüssigkeit - in sich birgt. Wiederum fehlt den Gläsern ein definierter Schmelzpunkt, indem sie kontinuierlich in den tropfbar flüssigen Zustand übergehen. Diese Eigenschaften der grossen inneren Reibung und starken Verschiebungselastizität besitzt der amorph-disperse Zustand nicht. Doch ist dieser instabile Zustand durch latente Energie gekennzeichnet, die sich im ähnlichen Sinne wie bei der Entglasung unterkühlter Flüssigkeiten häufig als Verglühen während des Überganges zum stabilen kristallisierten Zustand äussert. Diese Auffälligkeit des Verglimmens, welches bereits von Berzelius an den Oxyden des Cr, Fe, Mo und Ti beobachtet wurde, ist nun nach röntgenographischen Untersuchungen von Böhm 50)

---

48) Nach G.Bredig und A.Allolio (z.f.phys.Chem. 126. 41; 1927) kommt die katalytische Aktivität nicht dem Metall (Metalloxyd)als solchem zu, sondern diese Fähigkeit scheint an einen gewissen Zustand der Materie oder an eine besondere Oberflächenbeschaffenheit gebunden zu sein.- Offensichtlich besteht zwischen den Teilvorgängen, die sich bei der Reaktion zwischen Gasen in Gegenwart eines Kontaktes (heterogene Katalyse) abspielen und denjenigen, welche während einer einfachen heterogenen Reaktion unseres Typus stattfinden, ein gewisser Zusammenhang, wie er bereits in dieser Hinsicht von G.F.Hüttig (Z.f.Elektrochem. 37.633; 1931) angedeutet wird. Die Geschwindigkeit nämlich, mit der ein Bodenkörper eine Gasreaktion katalysiert oder sich mit einem Gas verbindet,ist nach Hüttig von einem besonderen Zustand der Moleküle abhängig. Es liegt die Vermutung nahe, dass dieser besondere Zustand in der amorph-dispersen Materie zu suchen ist.

49) G.Tammann,Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903

50) J.Böhm,Z.anorg.Chem.149. 217; 1925 siehe auch Literaturangaben daselbst.

ahingehend geklärt worden, dass die Fähigkeit des Verglimmens morpher Materien von der Darstellungsweise und Vorbehandlung der räparate abhängt. Kalt gefällte Titansäure, welche amorph(amorph-ispers1) ist, ergibt beispielsweise nach vorsichtigem Entwässern n verglimmendes Oxyd, heiss gefällte jedoch nicht. In der Hitze fälltes Chrom- und Eisenhydroxyd zeigen nach der Entwässerung benso die Glüherscheinung wie kalt gefällte. Gealterte Präparate n Eisenhydroxyd, die nach Böhm bereits Kristallkeime zeigen, ver-immen nicht. Es findet an den Kristallkeimen nur eine langsame mmelkristallisation statt. Ferner verglühen lockere Massen von r_2O_3 nur schwach im Vergleich zu festen gepressten Massen. 51) esonders auffällig ist darum der Vorgang der explosiven Rekristal-isation von Antimon, da es nach der Methode von Gohr durch elektro-ytische Abscheidung aus wässriger Antimontrichlorid- Lösung bei immertemperatur besonders dicht an der Kathode abgeschieden wird. or der Rekristallisation zeigt es nach Böhm (loc.cit.) kein Rönt-enbild. Das beim Reiben oder Erwärmen spontan entstehende Explo-ionsprodukt gibt das charakteristische Röntgenbild kristallisier-en Antimons.

Eigene röntgenographische Untersuchungen bestätigen teilwei-e das Auftreten amorph-disperser Materie wie auch die Veränderung er Phasengrenzfläche durch Rekristallisation beim Entwässern der ier untersuchten Körper. Das im Autoklaven bei 150° hergestellte alciumhydroxyd ist sehr gleichmässig kristallisiert.Die Röntgen-ufnahmen ergeben nach der Durchleuchtung bei nicht gedrehter Sub-tanzkapillare scharfe Debye-Linien, die jedoch aus sehr feinen egelmässigen Reflexpunkten bestehen. Das bei 350° entwässerte Pro-ukt zeigt ebenfalls dieselbe typische Verbreiterung der Linien von aO mit diffuser Schwärzung wie die Enwässerungsprodukte von $Mg(OH)_2$. Werden diese Abbauprodukte über Wasserdampf bei Zimmertem-eratur wieder gewässert, so treten nicht mehr die ehemaligen Re-lexpunkte auf, sondern neben diffuser Schwärzung deutlich verbrei-erte Linien von $Ca(OH)_2$ und $Mg(OH)_2$. Feinkristalliner Gips von erck, bei 40° zum Halbhydrat entwässert, ergibt klare Debye-Linien, rob zerstossenes Marienglas zeigt jedoch bei 99° abgebaut die Li-ien des Halbhydrates mit starken unregelmässigen Reflexpunkten,ein eichen dafür, dass Rekristallisation zu groben Kristalliten nur n den Pseudomorphosen nach Gips, nicht jedoch zwischen den Kri-tallen des gefällten und abgebauten Gipses stattfindet. Erwähnt ei auch die Deutung der Diagramme der Abbauprodukte vom Tricalci-maluminat-Hexahydrat, welche neben starker diffuser Schwärzung ls Folge hoher Dispersität nur noch einige Linien sehr schwacher ntensität erkennen lassen. Desgleichen zeigen viele andere Sub-tanzen bei ihrer Entwässerung das Auftreten amorph-disperser Ma-erie. So ergeben nach Slonim (loc.iot.) bei 50° entwässerte Alau-e wie auch Schönit und wasserhaltige Aluminiumsulfate als kristal-isierte Körper nach dem Entwässern Produkte, die röntgenographisch eine Debye-Linien zeigen. Wiederum ist ein bei 120° entwässertes eryllium-Hydroxyd nach Fricke und Severin 52) eine Materie,welche

---

1) Diese amorphen (dichten) Massen besitzen wohl eine gewisse Festigkeit, doch ist es in Anbetracht ihrer Darstellung und Herkunft nicht möglich, sie als unterkühlte Schmelzen zu be-trachten.

2) R.Fricke und H.Severin, Z.anorg.Chem. 205. 287; 1932

nach Durchstrahlung auf einem Röntgenfilm nur diffuse Schwärzung ergibt. Bei längerem Tempern bei 120° erscheinen in der Schwärzung die Linien des Oxydes, die in dem Masse an Schärfe und Intensität zunehmen, wie sich die Streustrahlung verringert, d.h. die amorph-disperse Phase geht schliesslich vollständig in die stabil kristallisierte Phase über.

Röntgenographisch besteht demnach keine Möglichkeit zwischen dem amorph-glasigen und dem amorph-dispersen Zustand einer Materie zu unterscheiden. In beiden Aggregationen sind die Moleküle weitgehend im Zustand der Unordnung. Sie besitzen ausserdem das analoge Bestreben, in den stabilen, d.h. kristallisierten Zustand überzugehen. Was die beiden Zustände der Materie jedoch fernerhin prinzipiell unterscheidet, ist der Umstand, dass der Übergang vom Zustand einer unterkühlten Flüssigkeit in den kristallisierten (z.B. das Erstarren unterkühlten Wassers) mit nur geringer Veränderung der Phasengrenzfläche vor sich geht, während der Übergang des amorph-dispersen Zustandes in den kristallisierten mit einer Vernichtung energiereicher Oberfläche verbunden ist.
So schätzt Wöhler und Rabinowitsch 53) nach dem Aufglühen amorphen Chromoxyes die Verminderung der Oberfläche um etwa 42 000 cm^2/g Cr_2O_3.

Erfahrungsgemäss wird nun die Geschwindigkeit, mit der der amorph-glasige Zustand in den stabil - kristallisierten übergeht, neben anderen zum Teil unbekannten Faktoren (Grösse und Konstitution der Flüssigkeitsmolekel, Temperatur) vielleicht durch die grössenmässig verschiedene Energiedifferenz (Schmelzwärme) mit bedingt, als Folge deren Körper spontan aus dem Schmelzzustand in den kristallisierten übergehen oder im Zustand der unterkühlten Flüssigkeit sehr lange verharren können. Im Falle des Steinsalzes ist es zum Beispiel unmöglich, durch Abschrecken einer Schmelze auf Zimmertemperatur den Zustand einer unterkühlten zu erfassen.

Auch die amorph-disperse Materie besitzt die Eigenschaft, dass sich der Übergang aus dem ungeordneten in den geordneten Zustand mehr oder weniger schnell- mitunter bis zur Explosion - vollzieht. Nun ist bekannt, dass zunehmende Dispersität einer kristallinen Substanz eine allmähliche Verbreitung der Debye-Linien und schliesslich ein Verschwinden derselben bewirkt, so dass in den amorph-dispersen Teilchen bereits Polymoleküle in kristalliner Anordnung vorliegen können. Es ergibt sich fernerhin aus dem röntgenographischen Tatsachenmaterial, dass vielfach amorph-disperse Teilchen bei der Entwässerung von Hydraten, Zeolithen und Hydroxyden durch typische Schleierschwärzung und Linienverbreitung nachweisbar sind. Die amorph-dispersen Teilchen treten erfahrungsgemäss nur dann auf, wenn

1. die Zersetzungstemperatur des wasserhaltigen Körpers, die ja von Substanz zu Substanz individuell verschieden ist, möglichst tief liegt und

2. wenn die Ordnungsgeschwindigkeit, mit der die amorph-disperse Materie in den kristallinen Zustand übergeht, eine relativ gering ist.

---

53) L.Wöhler und Rabinowitsch. Koll. Zeitschr. 38. 111; 1926

Die Zersetzungstemperaturen von Magnesium - und Calciumhydroxyd (oberhalb von 300°C) sind jedoch verhältnismässig sehr hohe, wobei Zersetzungsprodukte vom Steinsalztypus entstehen, die analog dem Steinsalz ein grosses Ordnungsvermögen besitzen. Dieser Umstand hat zur Folge, dass bei der Entwässerung eines Brucit-Einkristalls in der entstehenden neuen Phase neben amorph-dispersen bereits in der Mehrheit grössere kristalline MgO-Teilchen vorliegen. Darüber hinaus ist der Rekristallisationsprozess noch nicht abgeschlossen, sondern es vollzieht sich - durch höhere Temperatur beschleunigt - eine weitere Ordnung zu einem Periklas-Einkristall. Aus diesen Wahrnehmungen sind folgende eindeutige Schlüsse zu ziehen: Dieser Periklas-Einkristall entsteht durch Zusammentritt sehr kleiner Periklaskristallite. Dieselben bilden sich aus amorph-dispersen MgO-Teilchen, und wiederum müssen letztere aus dem Zustand höchster Dispersität, d.h. der Molekulardispersität, hervorgegangen sein. Mit anderen Worten besagen diese Folgerungen, dass beim Zerfall von Brucit primär MgO-Moleküle als Zwischenphase zwangsläufig entstehen, und jedes dieser MgO-Moleküle muss durch Zerfall eines $Mg(OH)_2$ - Moleküls entstanden sein. Unsere heterogene Reaktion vollzieht sich also über die Überführung der kristallisierten Ausgangsphase in den molekular-dispersen Zustand. Die molekular dispersen Teilchen zerfallen, wobei die entstehende feste Phase ebenfalls primär im molekular-dispersen Zustand auftritt. Letzterer stellt eine instabile Zwischenphase dar, die durch Rekristallisation in den stabilen Zustand übergeht.

Es liegt nun nahe, dass dieser instabile Zustand nicht mit dem amorph-glasigen identisch ist. Zur Entwicklung der Definition des Zustandes der Molekulardispersität ist es notwendig, die Versuche von Semenoff und Schalnikoff heranzuziehen, die sich mit einer Herstellungsmethode molekular- und hochdisperser Gemenge befassen (siehe auch die von St.v.Bogdandy, J.Böhm und M.Polanyi (Z.f.Phys. 40. 211; 1927) beschriebene Methode zur Herstellung molekular- und hochdisperser Gemenge).

Bemerkung: Semenoff und Schalnikoff (Z.f.Phys. 38. 738;1926) bringen zwei hochverdünnte Dampfstrahlen von Kadmium und Schwefel an einer gleichen mit flüssiger Luft gekühlten Oberfläche zur Kondensation. Sie berichten, dass das Kondensat, sobald es eine gewisse Dicke erhalten hat, plötzlich explodiert, indem kreisförmige Ringe daraus abgesprengt werden.

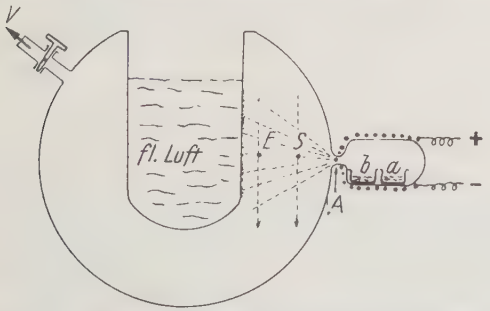

Abb. 10: Schematische Darstellung des Versuches von Semenoff und Schalnikoff.

Es ist nun für unsere kinetische Deutung dieser Versuche vielleicht zweckdienlich, die Versuchsanordnung so schematisch darzustellen, als ob die zu verdampfenden Stoffe a und b sich in einem gemeinsamen elektrisch geheizten Ansatzkölbchen befinden, welches durch die Düse A (s. Abb. 10) mit dem Innenraum eines Dewar'schen Gefässes verbunden ist. In diesem Innenraum sind durch

die Versuchsbedingungen in dem Abstand A und dem mit flüssiger Luft gefüllten Innengefäss eine starke Temperaturdifferenz und ein Druckgefälle vorhanden, demzufolge die bei A eintretenden Gasmoleküle bestrebt sind, nach allen Richtungen des Raumes divergierend zu strömen. Die Zahl der Zusammenstösse wird darum auf ein Minimum reduziert und diejenigen Moleküle, die zusammenstossen, berühren sich infolge schiefen Stosses im wesentlichen elastisch, indem wir die analoge Wahrnehmung in einem verdünnten Gasgemisch, z.B. Chlor- und Wasserstoffgas, übertragen, die besagen, dass nur solche Moleküle als Folge unelastischen Stosses reagieren, die zu mindest mit einer kritischen kinetischen Energie zusammenprallen. (M.Bodenstein, Z.f.Elektrochem. 31.343; 1925). Eine Kondensation der Gasmoleküle zu submikroskopischen Schmelztröpfchen auf der angenommenen Flugbahn A - S wie auch eine Rekristallisation auf S - E und Bildung von CdS-Molekülen auf der gesamten Flugstrecke besteht also nur in geringstem Masse. Vielmehr geben die Gasmoleküle besonders beim Aufprallen auf die stark abgekühlte Gefässwand einen grossen Teil ihrer kinetischen Energie ab. In diesem Augenblick besitzen sie deswegen nicht mehr das natürliche Expansionsbestreben, das den stabilen Zustand eines Gases in der Ausübung eines Gasdruckes charakterisiert.Sie aggregieren mit dem Überwiegen von Kohäsions- und Adhäsionskräften an der Glaswand als eine dichte " Gasschicht von Molekülen".Dieses Aggregat ist also im Falle der wahren Molekulardispersität als der Zustand eines unterkühlten Gases zu definieren, in welchem die Gasmoleküle nur sehr geringe kinetische Energie besitzen (sehr kleine freie Weglängen). Mit zunehmender Dicke der Gasschicht besteht dann die Möglichkeit, dass die Geschwindigkeit der Wärmeableitung aufprallender Gasmoleküle sich verringert. Es treten schliesslich kritische kinetische (unelastische) Zusammenstösse zwischen anfliegenden Gasmolekülen und den bereits aggregierten auf, wobei diese sich unter Bildung von Kadmiumsulfid-Molekülen deformieren. Die durch diese unelastischen Stösse verursachte Energieäusserung in Form von Wärme überträgt sich auf die Nachbarmoleküle. Diese werden schliesslich so weit erregt, dass ihre kinetische Energie grösser wird als die Kohäsions- und Adhäsionskräfte. Sie fliegen explosionsartig in den Raum zurück, wobei sich die Kombination (Bildung von CdS-Molekülen) und die Rekristallisation durch die Möglichkeit vieler unelastischer Zusammenstösse des weiteren vervollständigt.

Dasselbe kinetische Bild lässt sich auf den Vorgang der explosiven Rekristallsation amorphen Antimons anwenden.

Der molekular-disperse Zustand stellt also nach dieser Darstellung einen weiteren instabilen Aggregatzustand dar, der in Analogie zu der Definition des amorph-glasigen als der Zustand eines unterkühlten Gases charakterisiert ist.Die amorph-disperse Materie besitzt demnach latente Energie, die je nach dem Dispersitätsgrad mit einem mehr oder weniger grossen Teil der Sublimationsenergie identisch ist. So erwärmt sich hochdisperses Silber während seiner plötzlichen Rekristallisation nach St.v.Bogdandy, J.Böhm und M.Polanyi (loc.cit.) von 100°C bis auf Rotglut. Wiederum beobachtet Day 54) an hochdispersem Silber ein Fliessen bei

54) A.L.Day,Fortschritte der Mineral. 4. 144; 1914

600°C, also 300° unterhalb des Schmelzpunktes. Diese Erscheinung scheint die Richtigkeit der erwähnten Definition zu bestätigen: Nach der Stufenregel von Ostwald kann der instabile hochdisperse Zustand unter Umständen zunächst in eine weitere instabile Phase, nämlich in die unterkühlte Schmelzphase, übergehen, die alsbald mit der Bildung grösserer Kristallkeime als stabile, d.h. kristallisierte Phase erstarren muss. Die Annahme dieser Definition für den molekular-dispersen Zustand ist nun wichtig im Hinblick auf den Reaktionsmechanismus in heterogenen Systemen.

Kinetisch betrachtet, führen in jedem Kristall, beispielsweise Brucit, die Einzelteilchen Schwingungen aus, die sich nach allen Richtungen des Kristallraumes bis zu den Molekülen fortpflanzen, welche in den Phasengrenzflächen liegen. Diese sind bei Ionengittern solche, deren Valenzen nur unvollständig nach dem Innern des Kristalls energetisch abgesättigt sind. Einzelne dieser Moleküle erhalten schliesslich mit steigender Temperatur kritische Energieimpulse; sie schwingen dabei aus dem Kristallverband unter Lösung der Teilvalenzen heraus. Diese Moleküle befinden sich dann vorübergehend in dem besonderen Zustand des unterkühlten Gases, wobei sie weiterhin der anziehenden Kraft des Gitters unterliegen. Sie können deshalb beim Rückstoss entweder in ihre ursprüngliche raumgittermässige Lage übergehen oder unter Bildung von MgO-Molekülen zerfallen, welche unter sich bestrebt sind, in die kristalline Anordnung überzugehen. Dasselbe gilt für einen Periklas-Kristall. Mit zunehmender Temperatur häuft sich die Anzahl der kritischen Energieimpulse, die die einzelnen Grenzflächenmoleküle empfangen; sie reagieren im Zustand des unterkühlten Gases unter Bildung von $Mg(OH)_2$ - Molekülen, die weiterhin rekristallisieren.

Zusammenfassend lässt sich der Mechanismus der heterogenen Reaktion nach dieser Betrachtung durch folgende vier Teilvorgänge exothermer und endothermer Natur wiedergeben:

1. MgO (krist.) $\rightleftharpoons$ MgO (molekular-dispers) $- Q_1$
2. H_2O (gasförm.) $\rightleftharpoons$ $H^+ + (OH)^-$ (gasförmig) $- Q_2$ 55)
3. MgO (molek.-disp.) $+ H^+ (OH)^- \rightleftharpoons Mg(OH)_2$ (molek.-disp.) $+ Q_3$
4. $Mg(OH)_2$ (molek.-disp.) $\rightleftharpoons Mg(OH)_2$ (krist.) $+ Q_4$

Durch Addition dieser vier Gleichungen erhalten wir die heterogene Gleichung: MgO (krist.) $+ H_2O \rightleftharpoons Mg(OH)_2$ (krist.) $+ (Q_3+Q_4) - (Q_1+Q_2)$, wobei $(Q_3+Q_4) - (Q_1+Q_2)$ = der molekularen Bindungswärme Q des Wasserdampfes in diesem System ist.

In dem Auftreten der amorph-dispersen Materie während der Entwässerung von Hydraten und Hydroxyden liegt der Hinweis vor, dass ganz allgemein die heterogene Reaktion selbst dann über den molekular-dispersen Zustand, den Zustand eines unterkühlten Gases, erfolgt, wenn durch ein grosses Ordnungsvermögen röntgenographisch die entstehende feste Phase lediglich als kristallisierte nachweisbar ist.

Betrachten wir die entwickelte Anschauung über den Reaktionsmechanismus in einem heterogenen System, so finden wir eine gewisse Analogie mit der klassischen Auffassung, insbesondere mit dem von Nernst angegebenen molekulartheoretischen Beweis, nach dem eben-

---

55) Hierzu ist zu bemerken, dass diese Gleichung an der Phasengrenzfläche, wie eingangs dieses Kapitels erwähnt, stattfinden muss.

falls die heterogene Reaktion über den molekular-dispersen Zustand (Vergasung der festen Komponenten) erfolgt. Es kann nun der Fall eintreten, dass die Entwässerung wie auch Wiederwässerung so verläuft, dass die Teilvorgänge nach Gleichung 1 und Gleichung 4 unvollständig vor sich gehen können. Die Reaktionsfolge kann nach dem Vorhergesagten dann abbrechen, wenn die Temperatur möglichst tief und das Ordnungsvermögen gering ist. Unter diesen Bedingungen liegen amorph-disperse Teilchen sowohl von der Ausgangs-wie von der Endphase vor. Ihre Bedeutung für die Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichtsdruckes soll sich aus folgendem ergeben.

C) Die geschwindigkeitsbestimmenden Faktoren für die erfolgreiche Darstellung von Zersetzungdrucken und Zusammenfassung

Mit diesen Erkenntnissen der Teilvorgänge ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit eine allgemein gültige Folgerung:

1. Von einer durch eine Folge von Vorgängen gekennzeichneten Reaktion sind die endothermen Teilvorgänge geschwindigkeitsbestimmend. Für die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen einem Gas und einem Bodenkörper, wie auch die der Zersetzung eines Bodenkörpers, ist vornehmlich die Geschwindigkeit der Überführung des kristallisierten Körpers in den Zustand eines unterkühlten Gases massgebend.

Experimentell tritt die Zersetzung von kristallisiertem Calcium - und Magnesiumhydroxyd in beiden Fällen oberhalb von 300° ein. Entsprechend der kinetischen Betrachtung wird die Geschwindigkeit des Zerfalls mit steigender Temperatur und damit verbundenem höheren Zersetzungdruck grösser, was seine Erklärung in der zunehmenden Häufigkeit findet, mit der kritische Energieimpulse an den Phasengrenzflächen auftreten, welche die kristallisierte Ausgangsphase in den Zustand des unterkühlten Gases überführen. Nun zeigen jedoch die molekularen Bindungswärmen bei der Reaktion von Wasserdampf mit CaO und MgO 56) grössenmässig erhebliche Abweichungen, so dass bei 300° im Falle des $Mg(OH)_2$ mit beträchtlichen Druckwerten trotz relativ noch langsamer Zersetzung zu rechnen ist. Die Zersetzungsgeschwindigkeit kann schliesslich bei tieferen Temperaturen und damit verbundenem kleinen Zersetzungsdruck (Methode des isobaren Abbaus nach G.F.Hüttig bei 10 mm Hg) so gering sein, dass der wahre Zersetzungsdruck in endlichen Zeiten nicht erreicht werden kann. Auf kinetischer Vorstellung beruht hier die Deutung der in der Literatur so oft betonten Erscheinung von Hemmungen bei der Einstellung von Zersetzungsdrucken von unten: Es treten nur selten an der Phasengrenzfläche kritische Energieimpulse auf.

Demgegenüber überwindet die obere Einstellung die inneren Hemmungen, indem sich bei zunächst höherer Temperatur eine beschleunigte Zersetzung vollzieht, beim Senken der Temperatur wird das Gleichgewicht auf dem Wege der Assoziation von Wassermolekülen erreicht. Für die Geschwindigkeit der Assoziation ist jedoch die Temperaturhöhe des Temperns von MgO und CaO erfahrungsgemäss von entscheidender Bedeutung. Die bei etwa 2000° geglühten Peri-

---

56) Nach W.A. Roth und P. Schall berechnen sich dieselben für die Reaktionen mit CaO zu 25 700 cal und für MgO zu 18 500 cal.

klas-Einkristalle hydratisieren sich über Wasserdampf so langsam, dass in endlichen Zeiten kaum kristallisiertes Magnesiumhydroxyd feststellbar ist. Hingegen wässert sich bei 350° durch Entwässerung von Brucit erhaltenes Magnesiumoxyd, welches feinkristalline (amorph-disperse) und vermutlich auch molekular-disperse Teilchen und damit grosse Oberfläche enthält, fast vollständig zu $Mg(OH)_2$. Aus dieser Beobachtung und der röntgenographischen Charakterisierung der Entwässerungsprodukte folgt:

2. Der Reaktionsumsatz in einem heterogenen System ist von dem Ausmass der Oberfläche, d.h. der Anzahl der Moleküle abhängig, die in der Phasengrenzfläche sich befinden. Das Höchstmass reaktionskinetischer (wie auch katalytischer) Aktivität eines festen Körpers ist der molekular-disperse Zustand. Die Vernichtung reaktionskinetischer Aktivität ist gleichbedeutend mit der Vernichtung energiereicher Oberfläche durch Rekristallisation. (Gegensatz zur Auffassung von Slonim, s.S.3). Die mangelhafte Darstellung von Gleichgewichtsdrucken liegt in diesen Folgerungen mit begründet, sobald wir die Erkenntnisse der vorliegenden Abhandlung über das Adsorptionsgleichgewicht zu unserer Betrachtung heranziehen. Wird ein bei 1000° geglühtes Magnesiumoxyd, welches auf Grund von Röntgenaufnahmen keine amorph-dispersen Teilchen mehr zeigt, über Wasserdampf bei Zimmertemperatur hydratisiert, wie auch bei 1200° rekristallisiertes (totgebranntes) 57) Calciumoxyd, so zeigen die Substanzen nach etwa 8 Stunden eine Wasseraufnahme bis zu 0,7 Mol Wasser. Dieses Wasser ist jedoch nur unvollständig gebunden. Beobachten wir mit 1 g dieses Produktes in dem Eudio- Tensimeter (Volumen a+b) die Druckeinstellung mit der Zeit, so kommt zunächst der Dampfdruck (mittleres Diagramm der Abb. 11) der Tension des gesättigten Wassers (Kurven: 35° = 42 mm Hg, 50° = 92 mm Hg) nahe. Entziehen wir einen Teil des adsorbierten Wassers bei dieser Temperatur durch Absaugung in dem Volumen (b+c), so resultiert schliesslich bei 35° ein neuer Druck von 18,5 mm Hg, welcher bei weiterer Entwässerung kontinuierlich sinkt. Dieser Vorgang ist entsprechend der Vorstellung zu deuten, dass die Adsorptionsphase den Charakter einer Schwefelsäurelösung besitzt, deren Tension mit zunehmender Entwässerung kontinuierlich sinkt. Wir erhalten so weitere sich schnell einstellende reversible Adsorptionsgleichgewichte von

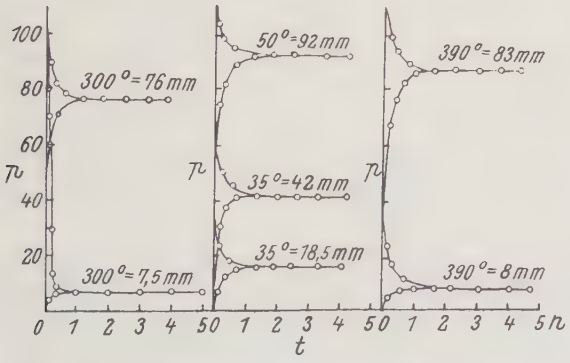

Abb. 11: Adsorptionsgleichgewichte zur Erläuterung von Fehlmessungen nach Tabelle 1 und 2, S.4

57) Im Vacuumexsikkator über dest. Wasser. Diese Hydrationsmethode wurde in ganz analoger Weise von Johnston angewendet.

76 mm bei 300°C und schliesslich von 7,5 mm bei derselben Temperatur. Sie deuten die Fehlmessungen der Tensionen von Johnston, Hüttig und Frankenstein wie auch die Fehlmessungen in dem System $CaO - H_2O$ von Le Chatelier, Hüttig und Arbes. Es sind dies die auf analogem Wege gefundenen Adsorptionsgleichgewichte von 83 mm und 8 mm bei 390° (rechtes Diagramm der Abb. 11, s. auch zum Vergleich Tabelle 1 und 2, S.4) In allen Fällen ist die Konstanz des Adsorptionsgleichgewichtes durch die Inaktivität der reagierenden festen Phase bedingt.

Des weiteren veranschaulicht mit grösster Klarheit die Abb. 12 fehlerhafte Tensionsmessungen, wie sie nach der Abbaumethode von Hüttig vorliegen. Sie bringt die Verfolgung der Dampfdruckeinstellung von Calciumhydroxyd bei variablen Volumen und Einwaagen des Ausgangsproduktes. So steigt bei einer Einwaage von 0,2g der Zersetzungsdruck in je 8 Stunden in dem Volumen (a+b+c) auf der Kurve OA auf 11mm, auf OB bei 0,4 g Einwaage auf 20mm und auf OC bei 0,8 g Einwaage auf 40mm. Beim Abschluss des grossen Volumens c steigt der Druck erheblich schneller. Er ereicht in 20 Stunden bei den einzelnen Einwaagen auf der Kurve AX 26,5 mm, auf BG erreicht er bei G mit 46,0 mm gute Konstanz und schliesslich eilt der Zersetzungsdruck in 2 Stunden bei der Einwaage von 0,8 g demselben Wert von 46,0 mm hin. In Anlehnung an die Folgerungen 1 und 2 sind aus diesen Beobachtungen fernerhin Schlüsse zu ziehen, die auch in anderer Hinsicht Ergebnisse und Folgerungen der Abbaumethode in Frage stellen.

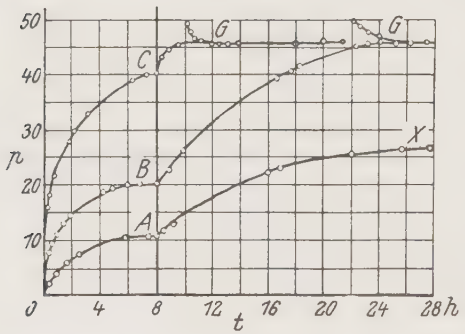

Abb. 12: Druckzeitkurven bei 390° bei variablen Einwaagen von $Ca(OH)_2$ und verschiedenen Volumenverhältnissen.

3. Die Geschwindigkeit, mit der sich der untere Zersetzungdruck einstellt ist lediglich von der Anzahl der Moleküle abhängig, die in der Phasengrenzfläche des reagierenden Bodenkörpers liegen. Die Einstellung wird dementsprechend mit grösseren Einwaagen eines Kristallpulvers und kleinerem Volumen stark beschleunigt.

Diese experimentellen Feststellungen schliessen ein, dass auch die Dispersität des Ausgangsmaterials in dieser Beziehung von Bedeutung ist. Die mit kleiner Einwaage und grossem Volumen durchgeführte Methode des isobaren oder isothermen Abbaus, wie sie bisher ganz allgemein durchgeführt wurde, hat unter diesen experimentellen Bedingungen zur Folge, dass der Druckanstieg (s.Abb. 12: Kurve OA) zu einer nur scheinbaren Konstanz bei A führt. Der erhaltene Druck ist jedoch als ein unteres Adsorptionsgleichgewicht zu bewerten, wobei der wahre Reaktionsumsatz in Richtung des Abbaus so klein ist, dass die Zersetzung in wenigen Stunden keine

Druckveränderung in dem grossen Volumen hervorruft. Es ist des weiteren erkenntlich, dass bei gleicher Einwaage, gleichem Volumen, jedoch bei grösserer Dispersität des Ausgangsmaterials (durch die beschleunigte Zersetzung von zunächst amorph-dispersen Teilchen) das Adsorptionsgleichgewicht nach einem höheren, scheinbar konstantem Druck als der bei A gefundene sich verändert. Keineswegs ist jedoch der Schluss zu ziehen, dass der absolute Wert des Zersetzungsdruckes je nach Ursprung und Darstellungsbedingungen des Ausgangsmaterials variiert. (s.Slonim. loc.cit.)

So bringt die Abb. 13 als Gegenbeweis die Untersuchungsergebnisse der Abhängigkeit des Zersetzungsdruckes vom Wassergehalt an Calciumhydoxyd-Präparaten, deren Zersetzungsdrucke angeblich nach Hüttig und Arbes die grössten Differenzen aufweisen. 58) Die asymptotische Annäherung der Druckzeitkurven in der Abbau-wie Aufbaurichtung bei grossen Einwaagen von je 3 g dieser Calciumhydroxyd-Präparate gelingt praktisch bis zu ihrer Berührung und führt bei den einzelnen Zusammensetzungen auf der Strecke AB der Abb. 13 zu dem einheitlichen und konstanten Wert von 46,0 mm, wie er bereits bei 0,8 g Einwaage von im Autoklaven bei 150° hergestellten Calciumhydroxyd auf der Kurve CG der Abb. 12 festgestellt wurde. Die Geschwindigkeiten, mit der sich die Zersetzungsdrucke bei noch grösseren Einwaagen (3 g) einstellen (in 20 Minuten), sind infolge der günstigen Bedingungen erheblich grösser als die von Hüttig und Arbes angegebenen Zeiten. (5 Stunden bei 0,2 bis 0,3 g Einwaage) Jeder Störung des Gleichgewichtes durch Heben oder Senken der Temperatur erfolgt nach Wiederherstellung der Gleichgewichtstemperatur bei 390° ein schneller Anstieg des Druckes auf 46,0 mm. In gleicher Weise bewirken die durch Oeffnen des Volumens c verursachte Zuführung von Wasserdampfmengen bei der konstanten Temperatur von 390° in ganz kurzer Zeit eine Neueinstellung zu dem Druck von 46,0 mm, der sofort konstant bleibt.

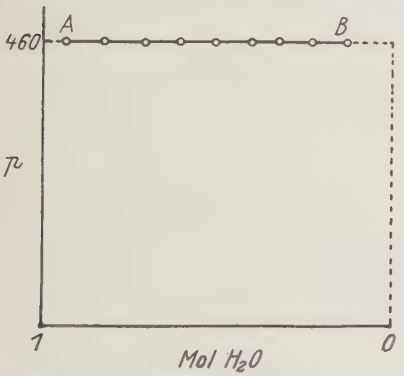

Abb. 13: Abhängigkeit des Zersetzungsdruckes von $Ca(OH)_2$ vom Wassergehalt

Wir bestätigen damit die klassische Auffassung der Konstanz der Dissoziationsspannung in diesem heterogenen Gleichgewichtssystem. Der Zersetzungsdruck ist von dem Ursprung und den Darstellungsbedingungen des Ausgangsmaterials (d.h. von dem Dispersitätsgrad) wie auch von der Gewichtsmenge unabhängig, mit der jede einzelne Phase im System gegenwärtig ist.

---

58) Ein Präparat mit dem angeblichen Zersetzungsdruck p_{H_2O} = 10 mm bei 366° wurde nach Hüttig und Arbes durch Addition ungesättigten Wasserdampfes an bei 350° durch Entwässerung von $Ca(OH)_2$ hergestelltes Calciumoxyd, ein anderes mit dem Zersetzungsdruck von p_{H_2O} = 10 mm bei 398° durch Fällung aus einer Calciumnitrat Lösung mit Kalilauge erhalten.

Der Zersetzungsdruck ist stets über ein Adsorptionsgleichgewicht gekennzeichnet. Beim unteren Adsorptionsgleichgewicht sind in dem System CaO - H_2O die Ionen der Phasengrenzflächen unvollständig mit $(OH)'$ - Ionen abgesättigt. Beim oberen Adsorptionsgleichgewicht werden die freien Teilvalenzen der Grenzflächen-Ionen nicht nur vollständig valenzmässig von $(OH)'$ - Ionen gebunden, sondern letztere bilden Kernpunkte, um die sich weiterhin polarisierte Wassermoleküle in Form von Solvaten anlagern. Nur bei der oberen Einstellung bilden diese Ionen - Solvate die Rolle einer lösenden Flüssigkeit, in welchem die instabile CaO-Phase in Lösung, d.h. in den angenäherten molekular-dispersen Verteilungszustand übergeht und als stabile Calciumhydroxydphase auskristallisiert. Auf diese Weise werden die Solvat-Ionen beim Vorliegen des wahren Zersetzungsdruckes zu einer monomolekularen Wasserschicht aufgezehrt, in welcher jedoch jedes Wassermolekül nach $H_2O \rightleftharpoons H' + (OH)'$ dissoziiert ist. Beim Grenzgleichgewicht zwischen oberem und unterem Adsorptionsgleichgewicht, welches den wahren Zersetzungsdruck eines vollständigen heterogenen Gleichgewichtes darstellt, sättigen diese H'- und $(OH)'$-Ionen in äquivalenter Weise die freien Teilvalenzen der Phasengrenzfläche vollständig ab, wie die Ionen im Innern der Kristallarten valenzmässig gebunden vorliegen. In gleicher Weise wird im folgenden die klassische Auffassung in dem System $CaSO_4$ - H_2O bestätigt.

Abb. 14 bringt die graphische Darstellung der Tensionsmessungen in Abhängigkeit vom Wassergehalt während der Entwässerung von gefälltem Gips, wobei so vorgegangen wurde, dass zunächst bei höherer Temperatur auf die jeweilige Zusammensetzung entwässert und dann die obere Einstellung bei 50°C beobachtet wurde. Bei einer grossen Einwaage von 5 g Gips erhalten wir so auf der 50°-Isotherme AB denselben konstanten Druck von 60,2 mm in analogen Zeiten, wie die Tension von Gips-Halbhydrat in Gegenwart einer benetzenden $MgCl_2$-Lösung bestimmt wurde (s.S. 13). Während die untere Gleichgewichtseinstellung von kristallinem Gips auch bei grossen Einwaagen nicht erreicht werden kann, bewirkt die bei höherer Temperatur veranlasste schnelle Entwässerung eine Vergrösserung der Phasengrenzfläche. Die adsorbierten Wassermoleküle bilden dann den Charakter einer benetzenden Flüssigkeit, in welcher die Möglichkeit der Umkristallisation der instabilen Phase die Beschleunigung der Einstellung des Zersetzungsdruckes des weiteren bedingt. Bei einer kleineren Einwaage (0,4 g) erhalten wir eine ähnliche zeolithische Kurve AC, wie sie unter denselben Bedingungen bei der Entwässerung des Hexahydrat - Tricalciumaluminates gefunden wurde. (s.Kurve KA, S. 16 und Beschreibung). Diese reversiblen Gleichgewichte stellen durch unvollständige Absättigung der Phasengrenzflächen untere Adsorptionsgleichgewichte dar, die sich nach vielen Tagen sehr langsam nach höheren Druckwerten verändern. Bei fortschreitender Entwässerung der grossen Einwaage von Gips (5 g) entsteht schliesslich unterhalb der Mol-Zusammensetzung $CaSO_4$

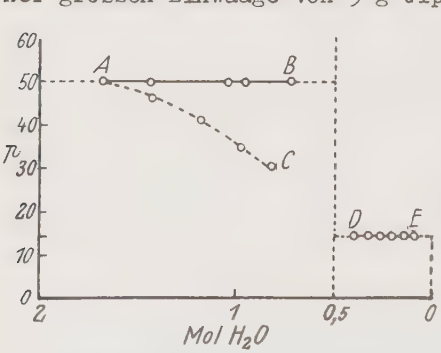

Abb. 14: Abhängigkeit der Tension des Gipses vom Wassergehalt

. ½ H_2Oein neuer konstanter Gleichgewichtsdruck bei 100° in Höhe von 13,6 mm, der sich,wie bereits früher erwähnt, mit einer auffallend grossen Geschwindigkeit - nämlich in etwa 30 Minuten - bei sämtlichen Zusammensetzungen auf der Strecke D E vollständig und reversibel einstellt, gleichgültig, ob auch die Einstellung nach Zuführung grosser oder kleiner Wasserdampfmengen durchgeführt wird. Bei längerer Beobachtung des Druckes steigt der Zersetzungsdruck ganz langsam in 48 Stunden auf 14,0 mm. Letztere Erscheinung ist nur mit der Metastabilität des Halbhydrates, dessen Gitterumwandlung nach dem Raumgitter des Anhydrites bei 100°C sich scheinbar erst nach vielen Monaten vollzieht, zu erklären. Das vollständige Entwässerungsprodukt des Halbhydrates nämlich, welches für je 12 Stunden bei 100°, 130° und 160° im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getempert wurde, ist nach Debye-Aufnahmen strukturidentisch mit dem bei 40° in konzentrierter Salpetersäure hergestellten Halbhydrat. Es wird damit die Feststellung von Linck und Jung (loc.cit.) bestätigt, nach denen das Wasser im Halbhydrat nicht Gitterträger sondern als zeolithisch gebundenes anzusehen ist. Der nach dieser Darstellung durch Entwässerung des Halbhydrates entstehende von van't Hoff so benannte "lösliche Anhydrit" ist also nicht als eine besondere Modifikation mit dem Übergangspunkt von 89° zu betrachten; vielmehr bleibt das Gitter bei tiefen Temperaturen bis 160° in den angegebenen Zeiten vollständig erhalten.Nach der Strukturuntersuchung von Gallitelli (loc.cit.) befindet sich das Wasser im Halbhydrat in parallel zur c- Achse gerichteten submikroskopischen Schläuchen mit dem Durchmesser von etwa 3 A.E., in denen jedes Wassermolekül (Durchmesser etwa 2,7 A.E.) ungehindert ein-und ausströmen kann. Die Innenfläche dieser Kapillaren ist darum nach ihrer Entleerung als wahre Phasengrenzfläche anzusehen, so dass nach Folgerung 3 S.34) die sohnelle und reversible Einstellung der gleichen Zersetzungsdrucke auf der Strecke D E zwanglos erkärt wird.

Die Geschwindigkeiten, mit der sich Halbhydrat und Anhydrit im Vakuumexsikkator über gesättigtem Wasserdampf bei 20° wiederwässern, sind darum sehr verschieden, wie Abb. 15 anschaulich die Ergebnisse dieser Wässerungsversuche wiedergibt. Bereits in einer Stunde strömen die Wasserdampfmoleküle in die Pseudostruktur des Halbhydrates bis zur Molzusammensetzung $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ ein. Die Wiederwässerungskurve H zeigt sodann eine charakteristische Richtungsänderung, indem sich des weiteren auf der Kurve H nur sehr langsam die Wasseraufnahme bis zur Molzusammensetzung $CaSO_4 \cdot 0{,}77$ Mol H_2O vollzieht. Von diesen 0,77 Mol H_2O ist jedoch nur 0,1 Mol Wasser als Dihydrat gebunden, weil sich das restliche Wasser, nämlich 0,17 Mol H_2O als adsorbiertes über Phosphorpentoxyd in wenigen Minuten entfernen lässt. Auf der Wiederwässerungskurve N.A. von feingepulvertem natürlichen Anhydrit ist in denselben Zeiten nach Entfernung

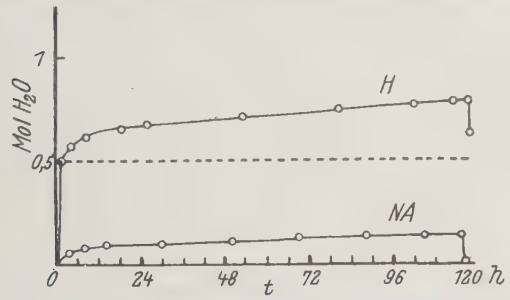

Abb. 15: Wiederwässerung von Anhydrit (Kurve N.A.) und der Pseudostrukt ur des Halbhydrates über gesättigtem Wasserdampf bei 20°C.

des adsorbierten Wassers lediglich eine Wasseraufnahme von 0,02 Mol festzustellen.

Ein Wiederwässerungsprodukt von "löslichem Anhydrit" der Zusammensetzung $CaSO_4 \cdot 1\ H_2O$, welches also ein Gemisch von Gips-Halbhydrat darstellt, ergibt als Beweis für diese Annahme bei 50° dieselbe Maximaltension von 50,4 mm, wie sie nach Abb. 14 gefunden worden ist.

Damit wird wiederum eine Fülle von Widersprüchen über die Stabilitätsverhältnisse in dem System $CaSO_4 - H_2O$ gedeutet, die letzten Endes stets auf mangelhafte Tensionsmessungen zurückzuführen sind:

a) Die von van't Hoff gefundenen Tensionen eines angeblichen Gemisches von löslichem Anhydrit und Dihydrat, welche experimentell im analogen Sinne durch Wiederwässerung des pseudostrukturellen Halbhydrates mit einer Wasserdampfmenge bis zur Zusammensetzung $CaSO_4 \cdot 1\ H_2O$ direkt im Bremer-Froweinschen Tensimeter dargestellt wurden, stellen infolge der träge verlaufenden Reaktion nach Abb. 15 obere Adsorptionsgleichgewichte dar. Die Grenzwerte sind jedoch bei richtiger Durchführung der Tensionsmessungen mit der Maximaltension eines Gemisches von Gips - Halbhydrat identisch. Es muss also stets oberhalb des von van't Hoff gefundenen Übergangspunktes bei 63° sich in wässriger Lösung Anhydrit bilden, was andererseits von Ramsdall und Partridge (loc.cit.) eindeutig zum Beispiel bei 100°C bewiesen wurde.

b) Geht man während der Entwässerung von Halbhydrat nach der üblichen Abbauweise von Hüttig von kleinen Einwaagen und grossem Volumen aus, so muss die mit fortschreitender Entwässerung verbundene Verminderung der Ausgangsphase eine kontinuierliche Verzögerung der Einstellung des Zersetzungsdruckes bewirken (s.auch Abb.5. S.12). Es wäre zur Darstellung des wahren Zersetzungsdruckes notwendig, längere Zeit zu warten. Statt dessen liegt den Abbauuntersuchungen von Linck, Jung, Krauss und Jörns der gemeinschaftliche Fehler zugrunde, dass zur Erreichung desselben Druckes durch isobaren Abbau die Verzögerung der Druckeinstellung fortlaufend durch Temperaturerhöhung kompensiert wurde, so dass sich daraus zwanglos die irrtümliche Konstruktion von zeolithischen Entwässerungskurven ergibt. Jedoch liegt, was besonders zu denken geben sollte, in dem Halbhydrat ein erster zeolithischer Körper, vor, dessen Gleichgewichtsverhalten nach dem Schema: Halbhydrat $\rightleftharpoons$ Halbhydrat (Pseudostruktur) + Wasserdampf mit grösster Sicherheit nach Abb.14 als ein vollständiges heterogenes Gleichgewichtssystem gekennzeichnet ist. Es soll deshalb die Anregung ausgesprochenwerden, dass die bisher gefundenen zeolithischen Entwässerungskurven auch für typische Zeolithe in dieser Richtung einer Nachprüfung bedürfen.

c) Nacken und Fill (loc.cit.) glauben bei 164° die Wiederwässerung von Anhydrit vollständig bis zum halbhydrat erreicht zu haben. Die hierfür aufgewandte Zeit von 24 Stunden steht im Widerspruch zu der Wiederwässerungskurve N.A. der Abb.15. Vielmehr ist aus dem schnellen Wiederaufbau nach Nacken und Fill auf das Gleichgewichtssystem: Halbhydrat $\rightleftharpoons$ Halbhydrat (Pseudostruktur) + Wasserdampf zu schliessen, wie auch die nach der Dampfströmungsmethode gefundenen Zersetzungsdrucke von Balarew demselben System angehören müssen, so dass auch der von Nacken und Fill festgestellte Übergangspunkt von Halbhydrat $\rightleftharpoons$ Anhydrit oberhalb von 200° als

irrtümlich zurückgewiesen werden muss. Versuche im Autoklaven zeigen die Unmöglichkeit, auf direktem Wege Anhydrit zwischen 100° und 200° in Halbhydrat überzuführen. Der Zerfallsvorgang Halbhydrat →Anhydrit ist also gegen die Ansicht von Nacken irreversibel.

Zusammenfassend stellen die Wiederholungsergebnisse viele der insbesondere nach der Abbaumethode gefundenen Zersetzungsdrukke in diesen behandelten einfachsten Systemen untere Adsorptionsgleichgewichte dar, die um ein 2 - bis 50 - faches im Vergleich zu den wahren Zersetzungsdrucken zu niedrig festgestellt wurden. Es liegt in der bisherigen Entwässerungsmethodik nach Hüttig begründet, dass die Zahl der festgestellten und nachgewiesenen Hydrate von wasserhaltigen Körpern wie auch die Konstruktion von zeolithischen Kurven so verschieden ausfallen müssen, dass die aus diesen Ergebnissen gezogenen Sohlüsse an Exaktheit viel zu wünschen übrig lassen. Es kann für die zukünftige Bestimmung von wahren Zersetzungsdrucken nicht an folgenden praktischen Richtlinien vorüber gegangen werden, die zur Beschleunigung des wahren Reaktionsumsatzes und damit der Einstellung der Maximaltension sich aus dieser Abhandlung ergeben:

1. Es ist notwendig,, durch eine grössere Einwaage von etwa 3 - 5 g die Masse des Ausgangsmaterials um ein 5 -bis 10 - faches zu steigern;

2. das Volumen, in dem der wahre Zersetzungsdruck gemessen wird, auf wenige Kubikzentimeter zu reduzieren. Diese Forderung lässt sich leicht erreichen, indem wir einmal das Manometer, welches sich bisher an das Rohr bAbb.2, S.10) anschliesst, vor Schliff A versetzen, zum anderen ist die Verwendung von Kapillarröhren in dieser Hinsicht sehr zweckdienlich. Auch besitzt die Horizontalstellung des Zersetzungskölbchens a und des Metallthermostaten gegenüber der bisherigen Vertikalstellung nach Abb.2 den Vorteil einer vereinfachten Entwässerungsmethodik.

3. Es ergibt sich aus der kinetischen Betrachtung die Forderung, die Gleichgewichtsdrucke unter Umständen bei höheren Drucken (300 - 500 mm) durchzuführen, wobei die Steigerung der Aussentemperatur in dem Luftthermostaten auf 80-90°C und die Dichtung der Schliffe mit bei dieser Temperatur erweichenden Massen auf keine experimentelle Schwierigkeiten stossen dürften.

4. Es ist selbst unter diesen Bedingungen notwendig, stets die obere Gleichgewichtseinstellung zu bevorzugen, indem besonders in einem kleinen Volumen es eines geringen Reaktionsumsatzes in Richtung des Aufbaus bedarf, um einen entsprechenden Druckabfall bis zum Grenzgleichgeweicht zu bewirken. Andererseits wird die obere Einstellung durch das Vorliegen der mitunter bei der Zersetzung entstehenden amorph-dispersen (aktiven) Teilchen und durch die Vergrösserung der Phasengrenzfläche beschleunigt, umsomehr als bei der oberen Einstellung die adsorbierten Moleküle die Rolle einer lösenden, flüssigen Phase übernehmen.

Lebenslauf

Ich, Fritz, Kurt Köberich, wurde am 12. März 1904 als Sohn des Lehrers Friedrich Köberich zu Neustadt (Orla) (Thür.) geboren. Nach 9 jährigem Besuch der Oberrealschule daselbst, die ich Ostern 1923 mit dem Reifezeugnis verliess, begann ich in Jena mit dem Chemiestudium als Hauptfach neben Physik und Mineralogie. Wirtschaftliche und politische Gründe zwangen mich, des öfteren mein Studium zu unterbrechen. 1. Aug. - 15. Okt. 1923: Werkstudent und technischer Nothelfer in Grube Ilse (Streik) 1. März - 15. April 1924 Laborant in der Wolfram Fabrik Grube Ilse. Ich sah mich in den 7 Semstern meines Jenaer Studiums stets aus pekuniären Gründen gezwungen, die Zahl der Vorlesungen und praktischen Übungen auf ein Mindestmass zu beschränken, und hörte die Vorlesungen der Herren Professoren Gutbier, Hüttig, Linck, Hieber, Schneider und Wien. Im April 1926 bestand ich das anorganische Verbandsexamen in Jena, nach einem weiteren Semester Studiums und Beendigung der organisch-praktischen Arbeiten in Berlin das zweite Verbandsexamen Ende des S.S. 1927. Vom 1. August 1927 - 1. Oktober 1928 war ich in der Zementfabrik Leimen bei Heidelberg als Betriebs-Chemiker tätig. Ich fasste zwecks Promotion den Entschluss, auf zementwissenschaftlichem Gebiete zu arbeiten, wobei mir Aufnahme im Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung und Unterstützung durch die Schaffung guter Arbeitsmöglichkeiten von Herrn Professor Eitel in dankenswerter Weise zuteil wurden. Ich sah mich jedoch fernerhin gezwungen, im besonderen, um die Mittel für ergänzende apparative Einrichtungen aufzubringen, meine Arbeit dreimal zu unterbrechen:

1. Vom 1. Aug. - 8. Okt. 1929: Vertretung eines erkrankten Betriebsleiters in der Zementfabrik Höver b/Hannover.
2. Vom 1. Aug. - 15. Sept. 1930: Tätigkeit bei Inbetriebsetzung des neuerbauten Zementwerkes Union b/Stupawa (Pressburg).
3. Vom 1. Dez. 1931 - 31. Aug. 1932: Chemiker im Laboratorium des Vereins Deutscher Portland-Zement-Fabrikanten (Karlshorst), wo ich mit der Aufstellung eines Schnell-Analysenganges für Zemente, sowie mit Wasser- und Betonanalysen beschäftigt war.

Herstellung: VDI- Verlag G.m.b.H., Berlin NW 7